N° d'ordre : 37

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André DOUCET

Assistant à la Faculté des Sciences de Besançon

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la réactivité du Chlorure de Nitrosyle Recherches sur les Silanes à chaîne éthylénique et sur leurs Nitrosochlorures

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

SOUTENUES LE 11 OCTOBRE 1969, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	**R. PERROT**	Président
	R. CALAS	Examinateurs
	J. BERNARD	
	A. JACOT-GUILLARMOD	
	E. CERUTTI	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547627_0001

N° d'ordre : 37

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André DOUCET

Assistant à la Faculté des Sciences de Besançon

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la réactivité du Chlorure de Nitrosyle Recherches sur les Silanes à chaîne éthylénique et sur leurs Nitrosochlorures

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

SOUTENUES LE 11 OCTOBRE 1969, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	**R. PERROT**	Président
	R. CALAS	Examinateurs
	J. BERNARD	
	A. JACOT-GUILLARMOD	
	E. CERUTTI	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE BESANCON

DOYENS HONORAIRES : MM. GLANGEAUD, JACQUEMAIN

PROFESSEURS HONORAIRES : MM. BAILLAUD, DUFFIEUX, THIRY TRILLAT, UEBERSFELD, VINCENSINI

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE : M. GRANIER

DOYEN

M. THIEBAUT Jean	Pétrographie Minéralogie

ASSESSEUR

M. BERNARD Jean	Chimie Physique

PROFESSEURS

MM. TRONCHET Antonin	Botanique
CHATELET François	Mathématiques
PERROT Roger	Chimie générale
PLUVINAGE Philippe	Physique théorique
DREYFUSS Maurice	Géologie Minéralogie
MESNAGE Pierre	Chronométrie
THEOBALD Nicolas	Géologie historique
QUANTIN André	Botanique
CHALEAT Raymond	Mécanique appliquée
RIPPLINGER Jean	Physiologie animale
VIENOT Jean	Physique générale
GOMOT Lucien	Zoologie
ARBEY Louis	Astronomie
GALATRY Louis	Physique moléculaire
THEOBALD J.Gérard	Spectroscopie hertzienne
DEVIN Claude	Chimie générale
CERUTTI Ernest	Chimie appliquée

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	MERIGOUX Henri	Physique
	POTIER Robert	Physique des solides
	REAL Pierre	Biologie animale
	VALLEE Robert	Mathématiques appliquées
	GOUARNE René	Mathématiques
	PARIZET Jean	Mathématiques
	ROBERT Jacques	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	OLIVIER Marcel	Physique
	BANTEGNIE Robert	Mathématiques
	ROBERT Daniel	Physique
	BIDAULT Michel	Botanique
	BULABOIS Jean	Physique générale
	CHAUVE Pierre	Géologie
	GAUDEMER Yves	Biochimie
	MONTAGNER Hubert	Psycho-physiologie

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM.	HELLEGOUARCH J.Yves	Mathématiques
	MIELLOU J.Claude	Calcul numérique
	RUEDIN Jean	Mathématiques
	LHOTE François	Chronométrie
	LAUDE Bernard	Chimie appliquée

CONSEILLER ADMINISTRATIF UNIVERSITAIRE

M. LAMBERT Georges

A mes parents

A ma femme

A mon Maître,

Monsieur le Professeur R. PERROT

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Besançon sous la direction de Monsieur le Professeur R. PERROT.

C'est avoir beaucoup de plaisir que je tiens à exprimer ici à mon Maître, à qui je dois mon entrée dans l'enseignement Supérieur, le témoignage de ma profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a suivi et guidé mes recherches ainsi que pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Doyen R. CALAS de la Faculté des Sciences de Bordeaux pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.

Je remercie aussi Messieurs les Professeurs J. BERNARD, E. CERUTTI, de la Faculté des Sciences de Besançon et A. JACOT-GUILLARMOD, directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je ne voudrais pas manquer d'exprimer mes sentiments respectueux et reconnaissants à Monsieur le Doyen R. JACQUEMAIN qui m'a toujours accordé son bienveillant appui.

Que Messieurs les Professeurs BERNARD et CERUTTI reçoivent ici mes remerciements pour leur aide et leurs conseils.

Je tiens à exprimer tout particulièrement mes très vifs remerciements à Monsieur le Professeur JACOT-GUILLARMOD, pour avoir mis à notre disposition son laboratoire de spectrographie ultra-violette et infrarouge et de résonance magnétique nucléaire. Il m'est agréable à cette occasion de remercier aussi Monsieur R. TABACCHI chef de travaux à la Faculté des Sciences de Neuchâtel de l'aide précieuse qu'il nous a apportée.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde amitié à Monsieur le Professeur C. DEVIN qui a été mon camarade de laboratoire et qui m'a fait profiter de son expérience.

INTRODUCTION

Le premier composé organique contenant l'élément silicium, l'orthosilicate d'éthyle, a été préparé en 1844 par EBELMEN (1), par la réaction :

$$SiCl_4 + 4\ C_2H_5OH \longrightarrow 4\ HCl + Si(OC_2H_5)_4$$

En 1863, FRIEDEL et CRAFTS (2) synthétisent le tétraéthylsilicium, composé dans lequel pour la première fois apparaît la liaison silicium-carbone, par chauffage à 160º en tube scellé du tétrachlorure de silicium et du zinc diéthyle. Puis FRIEDEL et LADENBURG (3) étudient la substitution de un, deux et trois groupements éthyles aux groupements éthoxyles de l'orthosilicate d'éthyle. En 1872, LADENBURG (4) observe que le diéthyldiéthoxysilane réagit avec l'eau acidulée en libérant de l'alcool éthylique et en donnant une huile très visqueuse, stable à la chaleur : c'était le précurseur des silicones. Pendant la période de 1900 à 1940, le nom d'un chercheur domine la chimie organosilicique avec cinquante sept publications, c'est celui de KIPPING. Ce dernier essaya de trouver une analogie entre la chimie du silicium et la chimie du carbone ; il prépare le premier composé ayant un atome de silicium asymétrique qui, comme prévu, fait tourner le plan de polarisation de la lumière (5). L'auteur fut conduit à admettre que les différences entre la chimie du carbone et la chimie organosilicique sont plus importantes que les ressemblances (6).

En 1904, DILTHEY ainsi que KIPPING utilisent indépendamment l'un de l'autre, la réaction de Grignard comme moyen de création de la liaison silicium-carbone (7) (8). KIPPING emploie aussi le sodium pour substituer un radical organique à un atome d'halogène attaché au silicium ; cette réaction, dite de Würtz et de Fittig a été appliquée en premier lieu entre le tétrachlorure de silicium et le chlorure d'isobutyle en 1884 par PAPE (9), puis en 1885 par POLIS (10) à la synthèse du tétraphénylsilicium selon le schéma :

$$SiCl_4 + 4\ C_6H_5Cl + 8\ Na \longrightarrow 8\ NaCl + Si(C_6H_5)_4$$

En 1940, apparaissent les premiers silanes acétyléniques préparés par VOLNOV et REUDT (11) à savoir le phényléthynyltri-

éthoxysilane $(C_2H_5O)_3$ Si—C≡C—C_6H_5 et le bis diphényléthynyl diéthoxysilane $(C_2H_5O)_2Si(C{\equiv}C-C_6H_5)_2$.

Depuis la fin de la dernière guerre mondiale, le grand développement de la chimie des silicones a retenu l'attention du monde entier et l'industrie de ces dérivés a pris un essor très rapide en raison des possibilités d'applications des polymères silicoorganiques aux propriétés très remarquables. Parallèlement aux recherches industrielles ayant pour but l'amélioration des silicones et leur préparation à plus bas prix de revient pour en développer l'utilisation, les recherches fondamentales ont été l'objet d'une attention croissante et ont porté sur les composés organosiliciques particulièrement réactifs par leurs atomes de carbone.

Pour notre part, nous nous sommes intéressé aux composés organosiliciés présentant une double liaison éthylénique. Nous trouvons décrits dans la littérature un grand nombre de silanes à chaîne éthylénique. Nous avons repris la préparation d'un de ces composés et avons entrepris la synthèse d'une série de silanes nouveaux. Nous avions besoin, à cet effet, d'organohalogénosilanes que nous avons préparés et qui sont décrits pour la plupart d'entre eux. Continuant les recherches de M. PERROT et de ses élèves, nous avons étudié l'action du chlorure de nitrosyle sur ces composés organosiliciés non saturés. L'action du chlorure de nitrosyle sur les composés organiques éthyléniques a déjà été le sujet de nombreuses publications. BUNGE (12) en 1871 signale l'action des vapeurs d'eau régale sur l'amylène ; puis TILDEN (13), WALLACH (14) et BAEYER (15) utilisent le chlorure de nitrosyle pour la caractérisation des terpènes. Ensuite viennent les travaux de plusieurs chercheurs, IPATIEV (16), TUOT (17), PERKIN (18), KLAGES (19) et surtout ceux de M. PERROT (20) et ses élèves, HOLBEIN (21) en série styrolénique et stilbénique, WODEY (22) dans la série du diphényl-1-1 éthylène, CABUT (23) en série aliphatique, CALVEZ (24) sur les polyhalogénoéthylènes, Mme DOUCET-BAUDRY (25) sur les diarylalcènes et COLETTE (26) sur les homologues de l'indène.

Si les publications concernant l'action du chlorure de nitrosyle sur les composés organiques éthyléniques sont en nombre relativement important, en chimie organosilicique nous n'avons connaissance que du travail de ANDRIANOV, SIDOROV et KHANANASHVILI (27) sur le vinyl-3 heptaméthyltrisiloxane. Mettant à profit les résultats et les méthodes mises au point par les différents auteurs précédemment cités, nous avons étudié l'action du chlorure de nitrosyle sur les silanes que nous avons préparés.

L'hydrogénation catalytique de quelques nitrosochlorures nous a permis d'accéder aux amines correspondantes, qui, à notre connaissance, ne sont pas décrites dans la littérature.

Nous adopterons, pour notre exposé, le plan de travail suivant :

PREMIERE PARTIE

Matières premières - Méthodes analytiques

DEUXIEME PARTIE

Chapitre premier. Création de la liaison silicium-carbone.

Chapitre deuxième. Synthèse des organohalogénosilanes.

Chapitre troisième. Synthèse des silanes à chaîne éthylénique

I. Silanes à chaîne éthylénique du type

$(R, R', R'')Si-CH_2-CH=CH_2$ (allylsilanes)

II. Silanes à chaîne éthylénique du type

$(R, R', R'')Si-CH_2-CH=CH-C_6H_5$ (cinnamylsilanes)

TROISIEME PARTIE

Chapitre premier. Etude théorique de l'action du chlorure de nitrosyle sur une double liaison éthylénique.

Chapitre deuxième. Action du chlorure de nitrosyle sur les silanes

$(R, R', R'')Si-CH_2-CH=CH_2$

Chapitre troisième. Action du chlorure de nitrosyle sur les silanes

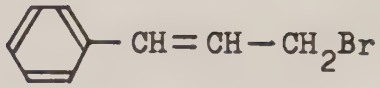
$(R, R', R'')Si-CH_2-CH=CH-C_6H_5$

QUATRIEME PARTIE

Etude spectrale ultraviolette, infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

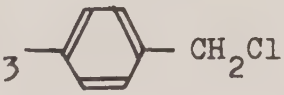
PREMIERE PARTIE

MATIERES PREMIERES

A. BROMURE DE CINNAMYLE 

Ce bromure éthylénique a été décrit de très nombreuses fois. Nous l'avons préparé suivant les indications de WOLFE, HAGMAN et YOUNG (28). Nous agitons l'alcool cinnamique avec trois fois la quantité nécessaire d'acide bromhydrique à 48 %, à la température ordinaire, pendant trois heures.

Le bromure qui se sépare est lavé à l'eau puis séché sur du sulfate de sodium. Par distillation, on obtient un liquide jaune extrêmement lacrymogène, E_{14}= 127-131º, que nous conservons dans un tube scellé en présence d'azote. Après un temps de repos plus ou moins long, ce liquide se solidifie. Les rendements obtenus ont varié de 61 à 70 %.

B. CHLORURE DE PARAXYLYLE 

a) Nous effectuons la chlorométhylation du toluène selon la méthode de BLANC (29). Rdt = 50 %, E_{16}= 88-91º ; n_D^{21}= 1,5385.

b) Nous opérons aussi selon la méthode de KHARASCH et BROWN (30), utilisée par RABJOHN (31). On porte au reflux le mélange d'une mole de paraxylène et d'une mole de chlorure de sulfuryle en présence de peroxyde de benzoyle pendant deux heures. Après avoir chassé l'excès de chlorure de sulfuryle, on distille un liquide incolore E_{11}= 91º ; n_D^{22}= 1,5359 ; d^{22}= 1,067 ; R.M. trouvée = 41,05 (calc. 40,62), Rdt = 41 %.

C. CHLORURE DE NITROSYLE NOCl

Nous avons préparé le chlorure de nitrosyle par la méthode de WITTAKER, LUNDSTROM et MERZ (32) par action du bisdioxyde d'azote ou peroxyde d'azote sur du chlorure de potassium humide selon la réaction :

$$N_2O_4 + KCl \longrightarrow KNO_3 + NOCl$$

Le rendement est de l'ordre de 70 %.

Analyse. Nous avons analysé ce produit en utilisant la méthode décrite par DEVIN (33).

Nous prélevons 0,594 g de chlorure de nitrosyle dans une ampoule que nous brisons dans un flacon bouché émeri contenant 50 cm^3 de soude caustique à 10 % refroidis à 0º et de l'air pour oxyder le monoxyde d'azote éventuellement formé. Nous obtenons une solution de nitrites, de nitrates et de chlorures que nous étendons à 250 cm^3. Nous dosons les chlorures par potentiométrie et le mélange de nitrate et de nitrite par la méthode de Dewarda.

Dosage du chlore :

Prise d'essai 5 cm^3 $AgNO_3$ (0,04 N) 4,53 cm^3 soit 54,14 % Cl

Dosage de l'azote :

Prise d'essai 50 cm^3 H_2SO_4 (0,1 N) 17,74 cm^3 soit 20,9 % N

calculé pour NOCl 54,19 % Cl 21,37 % N.

Le chlorure de nitrosyle obtenu est à 98 % de pureté.

METHODES ANALYTIQUES

A. DOSAGE DU SILICIUM

Il existe de nombreuses méthodes fondées sur la transformation du silicium en silice par oxydation. Les agents oxydants cités par la littérature sont l'acide nitrique fumant (2), l'oxygène de l'air (10), le permanganate de potassium en milieu sulfurique (34), l'acide sulfurique concentré (35), le peroxyde de sodium (36), l'acide perchlorique (37) et le mélange d'oléum et d'acide nitrique fumant (38) (39). En ce qui nous concerne, nous avons utilisé l'oxydation par l'acide sulfurique concentré en présence d'une goutte de mercure servant de catalyseur comme indiqué par BYGDEN (40). Cette méthode a l'avantage d'être simple. Nous plaçons la prise d'essai (200 à 500 mg) dans un matras en pyrex avec 10 cm^3 d'acide sulfurique (d = 1,83) et une goutte de mercure (0,5 g). Au début nous chauffons très doucement; la matière organique se carbonise et une boule de silice se forme. Progressivement, nous augmentons le chauffage et nous prolongeons l'ébullition jusqu'à la décoloration totale. Nous diluons le contenu du matras avec de l'eau, nous laissons refroidir et nous filtrons la silice sur un filtre sans cendres. Après quelques lavages sur le filtre avec de petites quantités d'eau, nous faisons sécher partiellement le filtre, nous le brûlons et nous le calcinons au rouge jusqu'à poids constant.

Dans le cas où la température d'ébullition de la substance à analyser est inférieure à 100º, nous avons utilisé la méthode du double creuset (39). Pour cela nous utilisons deux creusets en silice fondue dont les volumes respectifs sont de 10 et de 50 cm^3.

Ces deux récipients placés l'un dans l'autre sont pesés vides après avoir été convenablement dessséchés. Dans le creuset intérieur nous plaçons 2 cm^3 d'oléum à 60 % et 2 cm^3 d'acide nitrique fumant (d = 1,5). Nous mélangeons les deux acides et nous refroidissons le contenu en plaçant les deux creusets dans un bain d'eau glacée.

La substance est prélevée dans une ampoule scellée présentant deux pointes ; nous brisons l'une d'elles et nous plaçons immédiatement l'ampoule de façon que la tige ouverte plonge dans les acides. Nous coupons la seconde pointe et le liquide s'écoule. Aussitôt que l'ampoule est vide, nous la retirons rapidement et le chauffage des creusets est commencé avec une toute petite flamme. Il faut surveiller de très près la réaction car l'oxydation de la substance provoque la formation d'écume soulevée par un abondant dégagement de dioxyde d'azote. On dit qu'il faut que l'échantillon

ait écumé. Le chauffage est conduit avec précaution pendant le départ des vapeurs rousses et au bout de deux à trois montées de la mousse, la croûte formée par la silice est bien blanche. Nous chauffons alors fortement jusqu'à ce que les creusets soient secs et présentent un poids constant.

B. DOSAGE DU CHLORE

Le chlore est dosé sous forme d'anion chlorure par du nitrate d'argent titré par potentiométrie à l'aide d'une électrode au chlorure d'argent. Pour faire passer quantitativement l'élément chlore sous forme d'anion chlorure, nous avons utilisé des méthodes différentes selon la mobilité de cet élément et la nature du produit étudié. Au cours de notre travail, nous avons été amené à doser le chlore dans les nitrosochlorures et dans les organochlorosilanes.

1) Cas des nitrosochlorures

a) On opère la minéralisation par le peroxyde de sodium dans la bombe de Parr (41).

b) On chauffe le nitrosochlorure avec une solution de méthoxyde de sodium pendant une heure au bain-marie, l'élément chlore est libéré sous forme de chlorure de sodium pulvérulent.

c) On chauffe le nitrosochlorure avec de la pipéridine en solution benzénique pendant une heure au bain-marie, l'élément chlore étant libéré sous forme de chlorure de pipéridinium cristallisé que l'on extrait à l'eau.

2) Cas des halogénosilanes

Les dérivés organosiliciés halogénés directement sur l'atome de silicium sont facilement hydrolysables. Dans ce cas, l'halogène passe sous forme d'halogénure :

a) par hydrolyse de la substance dans un mélange d'eau et d'alcool. Nous dosons l'acidité libérée par la réaction

$$\geqslant Si-Cl + H_2O \longrightarrow \geqslant Si-OH + HCl$$

par une solution d'hydroxyde de sodium titrée en présence de phénolphtaléine (42) (43) (44) (45) (46) (47). Nous pouvons aussi doser

les chlorures par potentiométrie à l'aide du nitrate d'argent.

b) par hydrolyse alcaline dans une solution de soude caustique à 10 % et nous dosons les chlorures par potentiométrie après acidification par de l'acide nitrique (46)(47)(48)(49).

c) par minéralisation par le peroxyde de sodium dans la bombe de Parr.

Nous n'avons utilisé que la méthode d'hydrolyse alcaline et la minéralisation par le peroxyde de sodium, le dosage étant toujours effectué par potentiométrie après acidification par l'acide nitrique.

C. DOSAGE DE L'AZOTE

Nous avons utilisé la semi-microméthode de Kjeldahl.
Nous effectuons la minéralisation de la substance dans un matras à l'aide d'acide sulfurique concentré (10 cm^3) en présence de catalyseur au sulfate de cuivre ($CuSO_4$ 10 %, K_2SO_4 90 %) ou au sélénium (Se 0,1 g ; K_2SO_4 1 g). Lorsque la substance renferme des groupements nitroso, oximino ou pipéridino, nous procédons à la réduction préalable par l'acide iodhydrique en tube scellé à 180º pendant 12 heures avant de la soumettre à la digestion sulfurique (50).

D. DOSAGE DES AMINES PAR L'ACIDE PERCHLORIQUE

Nous utilisons une solution 0,1 N d'acide perchlorique dans l'acide acétique glacial (51). L'échantillon est mis en solution dans 30 cm^3 d'acide acétique ; nous ajoutons 2 gouttes d'une solution de violet de méthyle à 1 %. Nous abandonnons le mélange pendant deux heures à la température ordinaire puis nous faisons écouler l'acide perchlorique jusqu'au virage du bleu au vert.

La formule $M = \frac{m.\ 10.000}{V}$ permet de calculer la masse formulaire de l'amine.

(m = poids en g de l'échantillon ; V = volume en cm^3 d'acide perchlorique utilisé).

E. DOSAGE DES DOUBLES LIAISONS

Nous avons utilisé la méthode de semi-microhydrogénation en présence de catalyseur de Baker (charbon renfermant 5 % de palladium), le solvant étant l'acide acétique. On mesure le volume d'hydrogène fixé. Les valeurs données sont ramenées aux conditions normales.

F. DOSAGE DES ATOMES D'HYDROGENE ACTIF

Nous avons utilisé la méthode de ZEREVITINOV (52) fondée sur l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la substance. La présence d'un atome d'hydrogène actif est démontrée par la mise en liberté de méthane dont on mesure le volume.

G. DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGENE

Le service de microanalyse du C.N.R.S. que nous remerçions ici nous a fait l'analyse des éléments carbone, hydrogène et quelquefois des éléments azote et chlore dans nos dérivés des silanes. Les dosages ont été faits par les centres du C.N.R.S. de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur COLONGE, puis de Thiais sous la direction de Monsieur LEVY directeur.

H. SPECTRES INFRAROUGES, ULTRAVIOLETS ET DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Ces spectres ont été faits au laboratoire de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel.

Les appareils utilisés ont été :

a) un appareil Perkin-Elmer 521 pour les spectres I.R.
b) un appareil Unicam SP 800 pour les spectres U.V.
c) un appareil Varian A 60 A pour les spectres R.M.N.

Les spectres infrarouges les plus récents ont été faits à l'Institut de Chimie de Besançon sur un appareil Beckman IR 9. Nous avons fait nous-même au laboratoire quelques spectres U.V. sur un appareil Beckman DBG.

I. REFRACTION MOLECULAIRE

La réfraction atomique du silicium varie beaucoup suivant la nature des éléments ou des groupements auxquels il est attaché. Il était donc nécessaire d'introduire des incréments de structure pour prendre en considération les particularités de chaque molécule. Comme un grand nombre de composés organosiliciés sont connus à l'heure actuelle, il a été possible de déterminer ces valeurs avec une bonne précision et d'établir des procédés de calcul basés sur les réfractions de liaison. Ceci a été le travail de WARRICK (53) qui a établi un système homogène, transposant à la chimie organosilicique les résultats de DENBIGH obtenus en chimie organique (54).

Dans notre travail, le calcul des réfractions moléculaires utilise les réfractions de liaison données par DENBIGH et par WARRICK et dont voici les plus importantes :

REFRACTIONS DE LIAISON DE DENBIGH

Liaisons	Réfractions de liaison cm^3/mole	Liaisons	Réfractions de liaison cm^3/mole
C—H	1,69	C—Br	9,37
N—H	1,81	C—I	14,55
O—H	1,73	C—S	4,55
C—C	1,25	C=C	4,16
C—N	1,54	C=O	3,38
C—O	1,51	C≡C	6,40
C—F	1,72	C_{ar}=C_{ar}	2,73
C—Cl	6,53	$C_{napht.}$=$C_{napht.}$	2,78

REFRACTIONS DE LIAISON DE WARRICK

Liaisons	Réfractions de liaison cm^3/mole	Liaisons	Réfractions de liaison cm^3/mole
Si—O	1,75	Si—F	1,50
Si—$C_{aliph.}$	2,50	Si—Cl	7,20
Si—C_{ar}	2,56	Si—Br	10,20
Si—Si	5,65	Si—N	2,00
Si—H	3,20	Si—S	6,25

J. TEMPERATURE D'EBULLITION

Au cours de notre travail, il nous a été utile quelquefois de calculer les températures d'ébullition de certains composés organosiliciques.

A cet effet, nous avons utilisé la formule originalement développée pour les composés organiques :

$$E_{760} = 230{,}14 \sqrt[3]{\text{I.P.E.}} - 543$$

Dans cette équation, l'indice du point d'ébullition I.P.E. est la somme des indices atomiques individuels et des indices des groupements dont les valeurs sont données dans le tableau suivant (55) (56) :

Si = 4,20	H = 0,6				
Halogènes X	Types de composés				
	$\geqslant$Si X	$>$Si X_2	—Si X_3	Si X_4	R_3 Si X
Cl	5,05	4,17	3,59	3,39	4,51
Br	7,27	6,47	6,08	5,88	6,58
Groupement organique	R—Si$\leqslant$	R_2Si$<$	R_3Si—	R_4Si	
R = CH_3	3,43	3,17	3,02	2,74	
R = C_2H_5	6,83	6,17	5,91	5,89	
R = n-C_3H_7	9,47	8,97	8,33	7,85	
R = C_6H_5	18,87	18,76	18,41	17,73	
R = p-C_6H_5—C_6H_4				36,3	

Nous voyons que ces indices individuels de point d'ébullition varient avec la structure de la molécule. Pour d'autres groupements alkyles R, un incrément supplémentaire de 2,8 par CH_2 peut être utilisé ainsi que les constantes en usage pour les composés organiques données par KINNEY (57).

Dans certains cas, nous pouvons utiliser une autre méthode mais uniquement lorsque les atomes H, I, Br, Cl et les groupements CH_3, C_2H_5 et C_6H_5 sont présents. Nous utilisons alors la formule

$10^{-3} \cdot T_b^{\,2}$ = somme des contributions des paires de groupements non liés.

T_b est exprimée en degrés Kelvin.

Dans cette méthode, la température d'ébullition T_b est calculée en considérant les contributions de toutes les paires de groupements possibles à condition qu'il n'y ait pas de liaison entre elles (55) (58).

Les contributions des paires de groupements non liés sont relevées dans le tableau suivant :

Paire non liée	Contribution	Paire non liée	Contribution	Paire non liée	Contribution
H H	4,33	H F	7,12	C_2H_5 C_6H_5	55,14
CH_3 CH_3	14,95	H Cl	14,13	C_2H_5 F	18,75
C_2H_5 C_2H_5	30,25	H Br	19,78	C_2H_5 Cl	27,77
C_6H_5 C_6H_5	81,90	H I	28,17	C_2H_5 Br	33,5
F F	5,28	CH_3 C_2H_5	22,74	C_6H_5 F	43,70
Cl Cl	18,21	CH_3 C_6H_5	50,92	C_6H_5 Cl	58,16
Br Br	30,25	CH_3 F	13,71	C_6H_5 Br	23,26
I I	52,83	CH_3 Cl	20,85	F Cl	10,25
H CH_3	11,32	CH_3 Br	25,65	Cl Br	23,40
H C_2H_5	17,88	-	-	Cl I	31,46

Exemple : $(CH_3)_4Si$. Il y a 6 paires de groupements CH_3 CH_3 non liés.

En appliquant la formule ci-dessus, nous avons :

$10^{-3} \cdot T_b^{\,2} = 6 \times 14,95 = 89,70$

T_b = 229º5 K soit 26º5 C ($T_{b\ exp.}$ = 26º5)

La température d'ébullition sous 760 mm peut aussi être déterminée à l'aide de la formule :

$$\Delta T = \frac{(273,1 + t)\ (2,8808 - \log p)}{\Phi + 0,15\ \ (2,8808 - \log p)} \qquad (59)$$

connaissant sa valeur sous une pression p. Dans cette formule ΔT est le nombre de degrés qu'il faut ajouter à la température expérimentale pour avoir E_{760}. t est la température observée sous la pression p. log p est le logarithme décimal de la pression observée en torr. Φ est l'entropie de vaporisation de la substance.

De même si nous connaissons E_{760}, nous pouvons inversement calculer t sous une pression réduite p.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

CREATION DE LA LIAISON SILICIUM-CARBONE

La synthèse de composés organosiliciés nécessite la création des liaisons silicium-carbone. Il convient donc d'envisager les méthodes que l'on peut utiliser pour fixer des radicaux organiques à l'atome de silicium. Ces méthodes peuvent se rattacher à plusieurs types :

1º) La méthode de substitution qui consiste à remplacer graduellement les halogènes d'un dérivé silicié par action d'un composé organométallique approprié.

2º) La méthode directe suivant laquelle on fait agir dans des conditions convenables un dérivé halogéné d'hydrocarbure sur le silicium, ce qui donne un mélange d'halogénures organosiliciques.

3º) La méthode d'addition : un silane se fixant sur la double liaison d'un composé organique.

4º) La méthode de transposition qui utilise l'action d'un catalyseur pour passer d'un dérivé organosilicique à un autre.

5º) Méthodes diverses.

METHODE DE SUBSTITUTION

Ce fut la seule méthode de création de la liaison silicium-carbone de 1863, date des premiers travaux de FRIEDEL et CRAFTS, jusqu'en 1945. Les procédés de substitution sont au nombre de cinq :

a) Emploi des dérivés organiques du zinc, du mercure et de l'aluminium.

En 1863 la première liaison silicium-carbone apparaît avec le premier composé organosilicié préparé par FRIEDEL et CRAFTS (2) selon la réaction effectuée en tube scellé :

$$2\ Zn\ (C_2H_5)_2 + SiCl_4 \longrightarrow Si\ (C_2H_5)_4 + 2\ ZnCl_2$$

En 1884, PAPE (9) décrit une variante de cette méthode en chauffant à haute température en tube scellé un mélange d'iodure de propyle normal, de tétrachlorure de silicium et de zinc sans préparer le dipropylzinc à l'avance.

FRIEDEL et LADENBURG (3) (4) évitent l'utilisation du tube scellé en opérant selon la réaction

$$Zn(C_2H_5)_2 + Si(OC_2H_5)_4 + 2\ Na \longrightarrow (C_2H_5)_2\ Si(OC_2H_5)_2 + 2\ C_2H_5ONa + Zn$$

En 1945, HURD (60) met au point la méthode générale d'alkylation en phase gazeuse des halogénures de silicium au moyen du zinc ou de l'aluminium et d'un halogénure aliphatique, la méthode ne donnant pas de résultats satisfaisants avec des halogénures aromatiques

$$2\ Zn + 2\ CH_3Cl \longrightarrow (CH_3)_2\ Zn + ZnCl_2$$

$$(CH_3)_2\ Zn + 2\ CH_3SiCl_3 \longrightarrow 2\ (CH_3)_2SiCl_2 + ZnCl_2$$

$$2\ Al + 3\ CH_3Cl \longrightarrow (CH_3)AlCl_2 + (CH_3)_2\ AlCl$$

$$CH_3AlCl_2 + CH_3SiCl_3 \longrightarrow (CH_3)_2\ SiCl_2 + AlCl_3$$

On peut créer aussi la liaison silicium-carbone par réaction entre un halogénure d'alkylaluminium et la silice selon la schéma (61) :

$$4\ R_3\ Al_2\ X_3 + 3\ SiO_2 \longrightarrow 3\ R_4Si + 6\ AlOX + 2\ Al\ X_3$$

LADENBURG (62) montre que les dérivés arylés du mercure sont plus efficaces que ceux du zinc. A 300º en tube scellé, il réalise la réaction :

$$(C_6H_5)_2\ Hg + SiCl_4 \longrightarrow C_6H_5SiCl_3 + C_6H_5\ HgCl$$

b) Condensation par le sodium

Cette réaction dite de Würtz et de Fittig a été appliquée en premier lieu par PAPE en 1884 (9) ; il a trouvé que le tétrachlorure de silicium réagissait avec le chlorure d'isobutyle en présence de sodium sous reflux, en ajoutant un peu d'acétate d'éthyle pour faire démarrer la réaction. POLIS en 1885 (10) prépare le

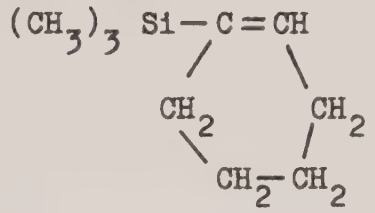
tétraphénylsilane selon le schéma :

$$4\ C_6H_5Cl + 8\ Na + SiCl_4 \longrightarrow 8\ NaCl + Si(C_6H_5)_4$$

De même KIPPING et LLOYD (35) ont préparé le tétraéthylsilane. Cette méthode n'atteint jamais la popularité de la réaction de Grignard et n'est utilisable que pour l'obtention des tétraalkylsilanes.

SCHUMB et SCHAFFER (63) préparent le phénylsodium auquel ils ajoutent le chlorosilane, ce qui revient à une réaction de Grignard.

PETROV, MIRONOV et GLUKHOVTSEV (64) appliquent la réaction de Würtz et de Fittig à la synthèse du triméthylsilyl-1 cyclohexène.



c) Emploi des composés organolithiques

Les composés organolithiques réagissent plus rapidement que les réactifs de Grignard avec les halogénures de silicium, les hydrogénosilanes et les dérivés alcoxylés du silicium. Il est alors plus difficile de conserver une liaison silicium-chlore car avec ces composés l'effet stérique joue un rôle moins important. Le degré de substitution accessible avec les composés organolithiques est supérieur à celui obtenu avec les réactifs de Grignard.

Ainsi on peut écrire (65) :

$$SiCl_4 + 4\ C_6H_5Li \longrightarrow (C_6H_5)_4Si + 4\ LiCl$$

Il est à noter aussi qu'en faisant réagir un organolithique sur de la silice, on crée la liaison silicium-carbone (66).

d) Emploi des composés organomagnésiens

Cette méthode a été utilisée pour la première fois en 1904, indépendamment l'un de l'autre par KIPPING (8) et par DILTHEY (7). Cette synthèse peut être schématisée ainsi :

$$\geq Si-Cl + R-MgX \longrightarrow \geq Si-R + MgXCl$$

Si l'on a utilisé la méthode de Grignard en deux temps, en préparant le réactif organomagnésien puis en ajoutant l'halogénure ou l'alcoxyde organosilicié, on a quelquefois ramené cette opération à un seul temps, en plaçant le magnésium en suspension dans le mélange de tétrachlorure de silicium et d'éther et en additionnant le composé halogéné. De même, on a essayé d'ajouter le magnésium au mélange des dérivés halogénés ou d'additionner le mélange des halogénures au magnésium en suspension dans l'éther (67). Un des réactifs de la synthèse envisagée peut servir de solvant, par exemple l'orthosilicate d'éthyle dans la préparation du diéthyldiéthoxysilane selon Mc GREGOR et WARRICK (68).

e) Emploi des composés organosodiques et organopotassiques

Ces réactifs ayant la même réactivité que les composés organolithiques ne sont utilisés que si leur préparation est plus facile, ce qui est le cas pour les dérivés des composés à hydrogène mobile, comme le diphénylméthane, l'indène et le fluorène (69).

METHODE DIRECTE

Cette méthode a été mise au point en 1945 par ROCHOW (70). Les halogénures d'aryles ou d'alkyles réagissent avec le silicium à partir de 350º en présence de cuivre, d'argent, de nickel, d'étain, d'antimoine ou de titane, utilisés comme catalyseurs. Dans les conditions les meilleures, la réaction prédominante peut être représentée par l'équation :

$$2\ RX + Si \longrightarrow R_2SiX_2$$

Cependant, on n'obtient pas un composé unique mais un mélange d'halogénures siliciques séparables par distillation. En effet, certaines réactions secondaires s'accomplissent simultanément telles que

$$3\ RX + Si \longrightarrow RSiX_3 + 2\ R$$
$$3\ RX + Si \longrightarrow R_3SiX + X_2$$
$$2\ X_2 + Si \longrightarrow SiX_4$$

D'autre part, la pyrolyse des groupements organiques donne des hydrocarbures et de l'hydrogène ; celui-ci réagit avec le composé halogéné et le silicium et conduit à la formation d'hydrogénochlorosilanes qui sont formés en quantité appréciable.

La composition du mélange dépend de la température de la réaction, du catalyseur employé et de la manière suivant laquelle celui-ci est associé au silicium, ainsi que de la durée de contact. La synthèse directe est très bonne pour la préparation des dialkyldihalogénosilanes et des diaryldihalogénosilanes. Si l'on désire des composés du type R_4Si ou R_3SiCl, la voie directe permet l'obtention de R_2SiCl_2 qu'on alkylera par une réaction de Grignard ou par une réaction quelconque de substitution.

METHODE D'ADDITION

En 1947, SOMMER, PIETRUSZA et WHITMORE (71) réalisent pour la première fois l'addition catalytique du trichlorosilane à l'octène-1 et obtiennent l'octyl-1 trichlorosilane, le catalyseur utilisé étant le peroxyde d'acétyle ou la lumière ultraviolette. On peut utiliser aussi comme catalyseur le peroxyde de benzoyle, le platine, le palladium, l'acide hexachloroplatinique et ses sels et l'oxyde d'osmium (VIII). L'addition peut être réalisée par chauffage sous pression.

D'une façon générale, le trichlorosilane, les dichloroalkylsilanes, les chlorodialkylsilanes et les trialkylsilanes s'additionnent aux doubles et aux triples liaisons comme l'a indiqué Monsieur CALAS (72). Il a été montré que, suivant la nature des catalyseurs, l'addition procède soit selon un mécanisme radicalaire, soit selon un mécanisme ionique.

Les différentes phases du processus radicalaire sont les suivantes, en présence de lumière ultraviolette

$$HSiCl_3 \xrightarrow{h\nu} H^\bullet + {}^\bullet SiCl_3$$

$$CH_2{=}CH_2 + {}^\bullet SiCl_3 \longrightarrow {}^\bullet CH_2{-}CH_2SiCl_3$$

$${}^\bullet CH_2{-}CH_2SiCl_3 + HSiCl_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_2SiCl_3 + {}^\bullet SiCl_3$$

et en présence de peroxyde organique

$$(CH_3COO)_2 \longrightarrow 2\ CH_3^\bullet + 2\ CO_2$$

$$CH_3^\bullet + HSiCl_3 \longrightarrow CH_4 + {}^\bullet SiCl_3$$

$${}^\bullet SiCl_3 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow {}^\bullet CH_2{-}CH_2SiCl_3$$

$${}^\bullet CH_2{-}CH_2SiCl_3 + HSiCl_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}SiCl_3 + {}^\bullet SiCl_3$$

Les additions opérées en présence de métaux comme le platine ou le palladium sur support de charbon, l'acide hexachloroplatinique et ses sels sont de nature complexe mais peuvent être interprétées par un mécanisme ionique (73)

$$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\delta\oplus}{CH}=\overset{\delta\ominus}{CH_2} + \overset{\delta\ominus}{H}\ \overset{\delta\oplus}{SiCl_3} \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-SiCl_3$$

La vitesse d'addition dépend de la facilité avec laquelle se rompt la liaison Si—H, donc de l'influence électronique des substituants. La présence de groupements électronégatifs sur le silicium favorise cette scission. On peut donner ainsi l'ordre de réactivité

$$HSiCl_3 > CH_3HSiCl_2 > (C_2H_5)_2SiH_2 > (C_2H_5)_3SiH$$

METHODE DE TRANSPOSITION

Le triméthylchlorométhylsilane chauffé avec du chlorure d'aluminium anhydre subit une transposition moléculaire se manifestant par la migration de l'atome de chlore vers le silicium. Ce réarrangement se résume par la réaction suivante qui s'effectue avec dégagement de chaleur (74) :

$$(CH_3)_3Si-CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} (CH_3)_2\ (C_2H_5)SiCl$$

Les auteurs admettent que la réaction est du type ionique à cause de la présence du chlorure d'aluminium.

Il se ferait d'abord un ion carbonium sur le groupement $-CH_2-$ voisin du silicium

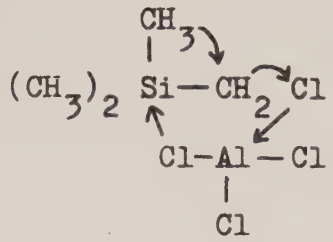
$$(CH_3)_3SiCH_2-Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons (CH_3)_3Si-\overset{\oplus}{CH_2} + \left[AlCl_4\right]^{\ominus}$$

puis on aurait formation de l'ion siliconium

$$(CH_3)_3Si-\overset{\oplus}{CH_2} \longrightarrow (CH_3)_2\overset{\oplus}{Si}-CH_2-CH_3$$

$$(CH_3)_2\overset{\oplus}{Si}-CH_2-CH_3 + \left[AlCl_4\right]^{\ominus} \longrightarrow (CH_3)_2(C_2H_5)SiCl + AlCl_3$$

Ce mécanisme est discuté et certains auteurs (75) suggèrent qu'il est préférable de supposer que l'ion siliconium n'est jamais libre durant la réaction ou que la réaction peut procéder éventuellement par un mécanisme synchrone : après la dissociation de la liaison C—Cl, le groupement méthyle vient occuper la place du chlore et ce dernier s'attache au silicium, ces deux déplacements se faisant simultanément



METHODES DIVERSES

a) Action des hydrocarbures acétyléniques vrais sur les trialkylsilanes et sur les hexaalkyldisilanes

En faisant réagir un trialkylsilane ou un hexaalkyldisilane sur un hydrocarbure acétylénique vrai en présence de quantités catalytiques de sodium, d'amidure de sodium, d'hydrure de sodium ou de lithium et de solvants fortement polaires (l'hexaméthylphosphotriamide ou le diméthylsulfoxyde) MM. CALAS et BOURGEOIS obtiennent les alcynes siliciés avec de bons rendements (196)

$$RC\equiv CH + HSiR'3 \longrightarrow H_2 + RC\equiv CSiR'3$$

$$RC\equiv CH + (CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3 \longrightarrow CH_3SiH + RC\equiv CSi(CH_3)_3$$

b) Réactions de dismutation et d'équilibration

En présence de chlorure d'aluminium entre 250º et 450º sous pression, on a l'équilibre (197)

$$\underset{80,8\ \%}{2(CH_3)_3SiCl} \rightleftharpoons \underset{12,3\ \%}{(CH_3)_2SiCl_2} + \underset{6,9\ \%}{Si(CH_3)_4}$$

En chauffant à 150º un mélange de triméthylchlorosilane et de méthyltrichlorosilane on obtient du diméthyldichlorosilane avec un rendement de 79 % (197)(198)

$$(CH_3)_3SiCl + CH_3SiCl_3 \xrightarrow[150º]{AlCl_3,\ CH_3SiHCl_2} 2\ (CH_3)_2SiCl_2$$

CHAPITRE DEUXIEME

LES ORGANOHALOGENOSILANES ET LES COMPOSES ORGANOSILICIQUES RENFERMANT UN ATOME D'HALOGENE LIE AU CARBONE

A. HISTORIQUE

Les organohalogénosilanes sont les intermédiaires les plus importants de la chimie organosilicique. On peut les préparer en utilisant une des quatre méthodes de création de la liaison silicium-carbone en se souvenant que parmi les réactions de substitution c'est celle de Grignard qui convient le mieux. Mais nous pouvons aussi utiliser des méthodes particulières à la création de la liaison silicium-halogène.

1. Fixation d'un halogène sur l'atome de silicium

a) Halogénation des hydrogénosilanes

Elle peut se faire par les halogènes eux-mêmes selon le schéma :

$$\geqslant Si-H + X_2 \longrightarrow HX + \geqslant Si-Cl$$

C'est une réaction rapide et violente : en général, on opère dans le tétrachlorure de carbone en refroidissant. C'est la méthode la plus utilisée pour obtenir les bromo et les iodosilanes (76).

Cette halogénation peut aussi se faire avec un excellent rendement par action du chlorure de sulfuryle selon la réaction

$$R_3Si-H + SO_2Cl_2 \longrightarrow R_3Si-Cl + SO_2 + HCl$$

La réaction a lieu sans solvant en mélangeant progressivement les deux réactifs en présence de chlorure de zinc anhydre servant de catalyseur (77).

Une autre méthode de chloruration est l'échange de l'halogène d'un organochlorosilane avec l'hydrogène d'un hydrogénosilane en présence de catalyseur ($AlCl_3$). Cette préparation se résume par exemple par l'équation donnée par WHITMORE, PIETRUSZA et SOMMER (199)

$$3(C_2H_5)_3\,SiH + 2(C_2H_5)_2SiCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} 2(C_2H_5)_3SiCl + (C_2H_5)_2SiHCl + (C_2H_5)_2SiH_2$$

b) Action des chlorures d'acides sur les alcoxysilanes

On traite les alcoxysilanes par le chlorure d'acétyle au reflux, quelquefois en présence de catalyseurs comme la pyridine ou la quinoléine. La réaction peut s'écrire (78)

$$(C_2H_5)_3SiOC_2H_5 + CH_3COCl \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + (C_2H_5)_3Si-Cl$$

c) Coupure des disilanes

Cette méthode qui s'effectue suivant la réaction

$$R(R'O)_2Si-Si(OR')_2R \xrightarrow{CuCl_2} 2\,R(R'O)_2Si-Cl$$

permet la préparation de ce type de dérivés halogénés siliciés, avec de bons rendements. Ces composés mixtes sont difficiles à obtenir par d'autres méthodes (79).

d) Coupure de la liaison Si—N par les halogénures d'hydrogène selon :

$$(C_2H_5)_2Si\,(NH-C_6H_5)_2 + 4\,HI \longrightarrow (C_2H_5)_2\,SiI_2 + 2\,\left[C_6H_5-NH_3\right]I$$

Cette synthèse n'a d'intérêt que pour la préparation des dérivés iodés (76).

e) Traitement des hexaalkyldisiloxanes

Cette méthode peut se faire en traitant le disiloxane par l'acide sulfurique concentré et le chlorure d'ammonium (80) (81) (82)

$$(R_3Si)_2\,O + 2\,H_2SO_4 + 2\,NH_4Cl \longrightarrow 2\,R_3Si-Cl + 2(NH_4)HSO_4 + H_2O$$

On peut aussi traiter le disiloxane par le chlorure d'aluminium anhydre selon (83).

$$(R_3Si)_2O + AlCl_3 \longrightarrow AlOCl + 2\ R_3Si{-}Cl$$

f) Traitement des halogénures de silicium par le diazométhane

Le tétrachlorure de silicium subit rapidement la méthylénation lorsqu'il est traité par le diazométhane dans l'éther à - 55º. On obtient le chlorométhyltrichlorosilane avec un rendement de 60 % (84) :

$$SiCl_4 + CH_2N_2 \longrightarrow Cl_3SiCH_2Cl + N_2$$

g) Réaction entre un chlorosilane et un hydrocarbure aromatique

Cette réaction s'effectue sous pression et à chaud en présence de BCl_3 ou $AlCl_3$ comme catalyseurs (85).

2. Halogénation d'un groupement alkyle d'une molécule organosilicique

a) Par les halogènes

Cette synthèse suit un processus homolytique ; elle est conduite par action du chlore sous irradiation ultraviolette (86). Elle se résume par le schéma :

$$(CH_3)_4Si + Cl_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiCH_2Cl + HCl$$

b) Par le chlorure de sulfuryle

Cette synthèse s'effectue aussi selon une réaction homolytique ; on opère à l'ébullition en présence de peroxyde de benzoyle (87) :

$$(CH_3)_3SiCl + SO_2Cl_2 \xrightarrow[(C_6H_5COO)_2]{} ClCH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}{-}Cl + HCl + SO_2$$

c) Par la réaction de Wohl-Ziegler utilisant le N-bromosuccinimide (88)

Exemple : $R_3Si{-}CH_2{-}C_6H_5 \longrightarrow R_3Si{-}\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{CH}}{-}C_6H_5$

d) Par action du bromure de phosphore (III) sur un alcool (89)

$$3\ R_3Si(CH_2)_nOH + PBr_3 \longrightarrow 3\ R_3Si\ (CH_2)_nBr + H_2PHO_3$$

e) Par la réaction de Blanc

Le groupement chlorométhyle se fixe en para sur le benzyltriméthylsilane (90) :

$$(CH_3)_3Si-CH_2-C_6H_5 \longrightarrow (CH_3)_3Si-CH_2-C_6H_4-CH_2Cl$$

f) Emploi du trichlorosilane en présence d'amine tertiaire

BENKESER (200) a étudié l'addition du trichlorosilane sur le phénylacétylène en présence de tri n-butylamine en excès et au reflux. En étudiant l'action du trichlorosilane en présence d'amine tertiaire sur les cétones aromatiques, les aldéhydes et les chlorures d'acides, ce même auteur obtient les dérivés organosiliciés avec de bons rendements (201).

$$R'-CO-R'' + 2\ HSiCl_3 + R_3N \longrightarrow R'-\underset{\displaystyle SiCl_3}{\underset{|}{CH}}-R'' + R_3N,HCl + (1/x)(SiCl_2O)_x$$

De même BENKESER (202) par action du trichlorosilane en présence d'amine tertiaire sur les halogénures organiques prépare des organohalogénosilanes avec de bons rendements

$$RX + HSiCl_3 + R'_3N \longrightarrow RSiCl_3 + R'_3N,\ HCl$$

B. PARTIE THEORIQUE

Pour effectuer la synthèse des composés organosiliciés à chaîne éthylénique, nous avons utilisé le triméthylchlorosilane du commerce et une série d'organohalogénosilanes que nous avons préparés en utilisant parmi les méthodes précédentes :

1) l'action de réactifs de Grignard sur le diméthyldichlorosilane et le méthyltrichlorosilane.

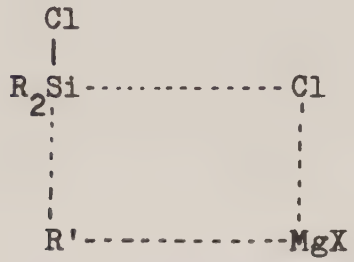
2) le traitement d'un hexaalkyldisiloxane par l'acide sulfurique et le chlorure d'ammonium.

I. L'utilisation des réactifs de Grignard a été sans conteste la méthode que nous avons utilisée le plus souvent pour la préparation des organohalogénosilanes, car il faut admettre que c'est la plus simple et la plus facile à mettre en oeuvre. C'est une méthode qui permet d'obtenir théoriquement n'importe quel organohalogénosilane. En général, la facilité de remplacement d'un halogène lié au silicium diminue avec le nombre de groupements alkyles présents sur l'atome de silicium ; ainsi le remplacement de l'halogène d'un composé R_3SiX nécessite quelquefois un reflux prolongé ou un chauffage plus élevé après évaporation du solvant (91). Il s'agit vraisemblablement d'un empêchement stérique. Ainsi le ditertiobutyldichlorosilane ne peut pas être obtenu par voie magnésienne ; sa synthèse se fait à partir du tertiobutyllithium par chauffage à 70° (92). Par action du bromure de cyclohexylmagnésium sur le phényltrichlorosilane, on ne peut pas obtenir le phényltricyclohexylsilane car la réaction s'arrête au phényldicyclohexylchlorosilane. Par chauffage à 170° (93), la substitution du dernier atome d'halogène est stériquement impossible ; le composé organomagnésien, par l'intermédiaire de l'un de ses hydrogènes transforme la liaison Si—Cl en une liaison Si—H et provoque la formation de cyclohexène selon la réaction :

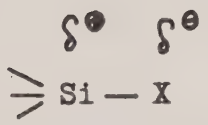
$$C_6H_5(C_6H_{11})_2SiCl + C_6H_{11}MgBr \longrightarrow C_6H_5(C_6H_{11})_2SiH + C_6H_{10} + MgBrCl$$

VALADE et METRAS ont montré qu'une réaction anormale pouvait avoir lieu dans les conditions courantes de température et de dilution (94) ; ceci a lieu lors de la réaction des chlorures de cyclohexylmagnésium, de cyclopentylmagnésium, d'isopropylmagnésium et de butylmagnésium secondaire sur le tétrachlorure de silicium. Les produits de la réaction anormale sont du type R_2SiHCl. Les résultats cinétiques et les effets stériques observés indiquent que

la réaction du dérivé R_2SiX_2 avec R'MgX procède d'une attaque nucléophile de l'atome de silicium par la partie négative du réactif de Grignard $R'^{\ominus}$: et par la coordination simultanée du magnésium avec l'halogène du dérivé silicié. Il en résulte un processus cyclique synchrone avec formation de l'état de transition (95)



Ceci est en accord avec la polarisation de la liaison silicium-halogène



Pour nos synthèses d'organohalogénosilanes par la réaction de Grignard, nous avons additionné lentement le chlorosilane dilué par son volume de solvant à la solution du réactif organomagnésien dans l'éther anhydre, en maintenant une agitation énergique. L'addition terminée, nous portons le mélange au reflux du solvant pendant une à deux heures. Les sels de magnésium précipitent. Nous laissons le mélange réactionnel au repos pendant environ treize heures puis nous filtrons très rapidement les sels de magnésium que nous lavons plusieurs fois avec de l'éther anhydre car ils retiennent du composé organosilicique. Après évaporation du solvant, nous rectifions le produit.

La synthèse des organochlorosilanes $R'(R)_2SiCl$ et $R(R')_2SiCl$ par la méthode de Grignard nous a conduit à l'observation et à l'étude d'un phénomène qui a été signalé quelquefois dans la littérature. Si, lors d'une telle synthèse, nous utilisons un réactif de Grignard préparé à partir d'un bromure organique et un chloro-

silane, nous obtenons un produit qui est un mélange du trialkylbromosilane et du trialkylchlorosilane (96) (97) (98) (99) (100) (101). Il y a donc interaction et échange de l'halogène du réactif de Grignard avec l'halogène du dérivé silicié. Ce résultat est constant et nous devons nous y attendre chaque fois que nous faisons réagir un chlorosilane avec un composé organomagnésien préparé à partir d'un bromure.

Ce fait a été signalé par LEWIS (96) lors de la synthèse du diméthyléthylchlorosilane, par CHOSTAKOVSKII et KONDRAT'EV (97) (98) au sujet du diméthylnaphtylchlorosilane et du diméthylphénylchlorosilane, par FRITSCH (77) lors de la réaction du diméthylchlorosilane avec le bromure de n-butylmagnésium et par PLANET (101) lors de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le tétrachlorure de silicium. CHOSTAKOVSKII et KONDRAT'EV résument leur préparation du diméthylnaphtylchlorosilane par l'équation :

$$2\ (CH_3)_2SiCl_2 + 2\ (C_{10}H_7)MgBr \longrightarrow (CH_3)_2C_{10}H_7SiCl$$

$$+ (CH_3)_2C_{10}H_7SiBr + MgCl_2 + MgBrCl$$

Les mélanges de chloro et de bromosilanes sont pratiquement inséparables par distillation. Dans beaucoup de cas, les chlorosilanes que nous avons synthétisés sont décrits dans la littérature et ont été préparés par la méthode que nous utilisons. Le phénomène d'interaction et d'échange entre l'halogène du réactif de Grignard et celui du dérivé silicié n'a pas été signalé et certains auteurs donnent même des résultats expérimentaux sur le dosage du chlore (64) (102) (103) (104) (105). Il faut reconnaître qu'ils déterminent souvent la teneur en halogène lié directement à l'atome de silicium par hydrolyse de l'échantillon dans un mélange d'eau et d'éther et par dosage de l'acidité ainsi libérée selon le schéma (42) (43) (44) (45) (46) (47) :

$$\geqslant Si-Cl + H_2O \longrightarrow \geqslant Si-OH + HCl$$

Or en fait, ils ont la réaction :

$$\geqslant Si-Cl + \geqslant Si-Br + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ \geqslant Si-OH + HCl + HBr$$

et ils dosent l'acidité totale apportée par l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique ; ils ne peuvent donc pas s'apercevoir qu'ils n'ont pas seulement le chlorosilane mais son mélange avec le bromosilane.

De même l'utilisation de la méthode de Volhard ne pouvait résoudre le problème.

En ce qui nous concerne, ayant l'habitude d'utiliser la méthode potentiométrique avec électrode au chlorure d'argent, nous nous sommes aperçu que la courbe de titrage présentait deux points d'inflexion, ce qui nous a fait penser aux références de LEWIS (96) et de CHOSTAKOVSKII (97) et nous a indiqué que le produit obtenu était un mélange de deux halogénosilanes. D'ailleurs, nous avons mis en évidence qualitativement la présence des bromures par oxydation à l'aide de l'eau de chlore et extraction du brome libéré au sulfure de carbone.

Il faut noter aussi que la présence de ces mélanges se manifeste par une distillation sur un intervalle de température de douze à dix huit degrés, ce qui n'est pas signalé par les auteurs. Pour étudier ces produits, nous les distillons et nous prenons la fraction qui correspond à la température d'ébullition donnée par la littérature. Nous trouvons toujours la présence du mélange du bromosilane et du chlorosilane. De plus, si nous calculons les températures d'ébullition de ces composés, nous pouvons montrer que nous sommes en présence du mélange. Par exemple, lors de la distillation du produit de la réaction entre le bromure de n-propylmagnésium et le diméthyldichlorosilane, nous notons une température d'ébullition E = 110-123º. Ce produit est le mélange du diméthylpropylchlorosilane et du diméthylpropylbromosilane.

Par le calcul, la température d'ébullition du diméthylpropylchlorosilane est E_{760}= 112º2 et celle du diméthylpropylbromosilane est E_{760}= 131º2. La température d'ébullition expérimentale est donc à peu près comprise entre ces deux valeurs. De même, considérons la réaction entre le diméthyldichlorosilane et le bromure de p-tolylmagnésium. Prenons la fraction principale E_{42}= 124-128º: si nous calculons la température d'ébullition sous 760 torr à l'aide de la formule de la page 14 , nous trouvons E_{760}= 224-229º. En calculant les températures d'ébullition, nous trouvons pour le diméthyl p-tolylchlorosilane E_{760}= 216º6 et pour le diméthyl p-tolylsilane E_{760}= 230º9. Ici encore, la température d'ébullition expérimentale est comprise entre ces deux valeurs.

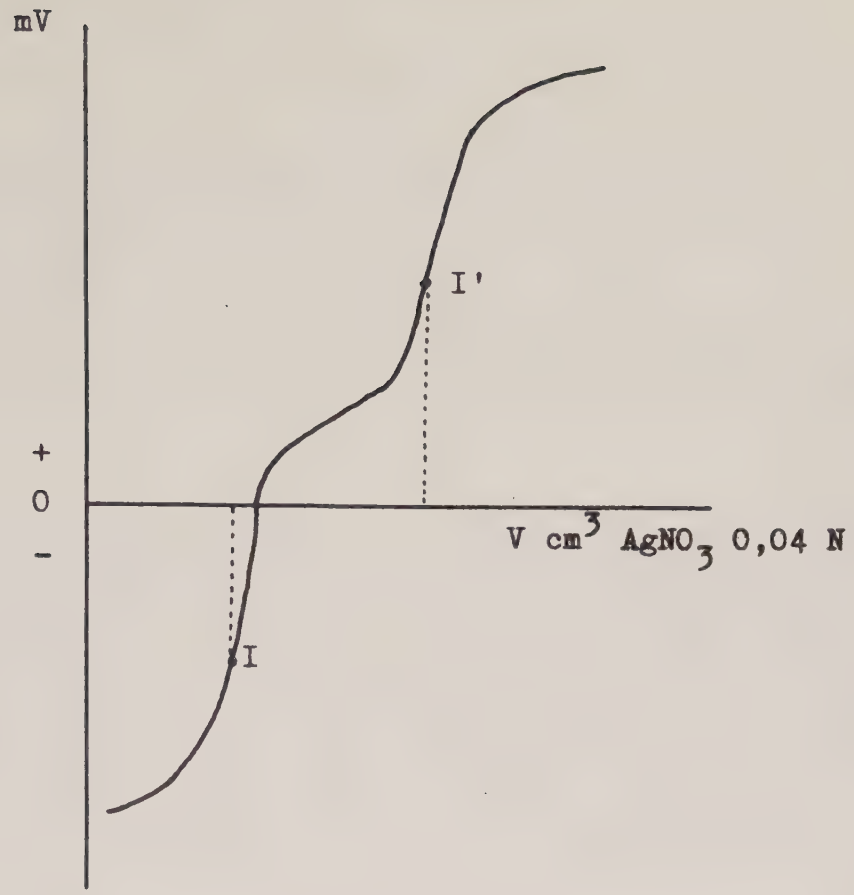
BARRY et GILKEY (85), en chauffant du toluène et du triméthylchlorosilane sous pression, en présence du chlorure de bore comme catalyseur, ne peuvent obtenir que le diméthyl p-tolylchlorosilane. Ces auteurs indiquent comme valeur de la température d'ébullition E_{30}= 110-114º. Considérons la valeur E_{30}= 110º ; par le calcul, nous trouvons E_{760}= 218º. Ceci montre une bonne concordance avec la valeur trouvée précédemment E_{760}= 216º6. Donc le calcul nous permet de trouver une valeur approchée de la température d'ébullition, ce qui peut apporter quelquefois une aide précieuse.

L'obtention de ces mélanges de bromosilanes et de chlorosilanes compliquait l'étude de ces produits. CHOSTAKOVSKII et KONDRAT'EV ont déterminé la teneur en diméthylphénylchlorosilane et en diméthylphénylbromosilane obtenus par réaction entre le bromure de phénylmagnésium et le diméthyldichlorosilane. Ils ont dosé d'abord l'acidité totale ce qui permet de connaître la teneur totale en bromure et en chlorure, puis les bromures seulement par la méthode de VOLYASKHO (Method of Analysis of Brines and Salts State, Chem. Press. Moscou 1950), dont nous n'avons pas pu prendre connaissance.

Nous avons pensé utiliser les résultats obtenus par potentiométrie. Pour faire les dosages du chlore et du brome sur le mélange des halogénosilanes, nous effectuons soit une fusion oxydante de l'échantillons à la bombe de Parr, soit une hydrolyse en brisant une ampoule scellée renfermant la substance dans un flacon contenant de la soude caustique à 10 %. Les halogénures sont ensuite dosés par potentiométrie, après acidification par de l'acide nitrique avec du nitrate d'argent titré.

Dans les deux cas, les dosages faits donnent des résultats concordants et mettent en évidence deux points d'inflexion : I correspondant à la précipitation du bromure d'argent et I' correspondant à la précipitation du chlorure d'argent.

Le premier point d'inflexion I donne le volume de nitrate d'argent correspondant à la précipitation du bromure d'argent. Le deuxième point d'inflexion I' correspondant à la précipitation du chlorure d'argent permet, en faisant la différence des abscisses de I' et de I, de connaître le volume de nitrate d'argent nécessaire pour précipiter les chlorures. Nous connaissons ainsi la masse de brome m et la masse de chlore m' dans P g de prise d'essai.



Donc si M et M' sont les masses formulaires respectives du dérivé bromé et du dérivé chloré, nous pouvons déterminer la masse m_1 de dérivé bromé et la masse m_2 de dérivé chloré dans l'échantillon soit :

$$m_1 = \frac{M \cdot m}{80} \qquad m_2 = \frac{M' \cdot m'}{35,5}$$

Par suite, nous pouvons déterminer quelles sont les proportions du dérivé bromé et du dérivé chloré dans le mélange. Pour cela, il suffit d'écrire :

$$\% \text{ dérivé bromé} = \frac{m_1}{P}$$

$$\% \text{ dérivé chloré} = \frac{m_2}{P}$$

En se servant de ces résultats, nous pouvons déterminer une masse formulaire apparente :

M' apparente = % dérivé bromé . M + % dérivé chloré . M'

De même, en faisant la somme des pourcentages en dérivé bromé et en dérivé chloré, nous pouvons déduire le degré de pureté du produit.

Pour juger de l'efficacité et de la précision de notre méthode de dosage, nous avons préparé des mélanges de chlorure de potassium et de bromure de potassium que nous avons dosés également par potentiométrie. Voici les résultats :

Pesées (mg)		Volume $AgNO_3$ 0,04 N (cm^3)			Dosages (mg)	
KCl	KBr	I	I'	I' - I	KCl	KBr
219,21	38,9	8,3	82	73,7	219,62	39,5
60,43	23,41	4,9	25,15	20,25	60,34	23,32

Nous constatons que nous retrouvons quantitativement les chlorures et les bromures introduits.

La détermination des masses molaires des mélanges d'halogénosilanes par cryoscopie dans le dioxane donne des valeurs en concordance avec les résultats apportés par le dosage des halogènes.

Ayant à notre disposition du diméthyldichlorosilane et du méthyltrichlorosilane, nous avons préparé par réaction de Grignard les halogénosilanes suivants :

Chlorosilane	Réactif de Grignard	Halogénosilanes	Litt.
$(CH_3)_2SiCl_2$	C_2H_5MgBr	$(CH_3)_2(C_2H_5)SiCl + (CH_3)_2(C_2H_5)SiBr$	(96) (105)
$(CH_3)_2SiCl_2$	$n\text{-}C_3H_7MgBr$	$(CH_3)_2(n\text{-}C_3H_7)SiCl + (CH_3)_2(n\text{-}C_3H_7)SiBr$	(64)
$(CH_3)_2SiCl_2$	$n\text{-}C_4H_9MgBr$	$(CH_3)_2(n\text{-}C_4H_9)SiCl + (CH_3)_2(n\text{-}C_4H_9)SiBr$	(64) (102)
$(CH_3)_2SiCl_2$	$iso\text{-}C_5H_{11}MgBr$	$(CH_3)_2(iso\text{-}C_5H_{11})SiCl + (CH_3)_2(iso\text{-}C_5H_{11})SiBr$	notre travail
$(CH_3)_2SiCl_2$	C_6H_5MgBr	$(CH_3)_2(C_6H_5)SiCl + (CH_3)_2(C_6H_5)SiBr$	(106) (107) (108) (109) (97)
$(CH_3)_2SiCl_2$	$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}MgCl$	$(CH_3)_2(C_6H_5\text{-}CH_2)SiCl$	(80)
$(CH_3)_2SiCl_2$	$p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}MgBr$	$(p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)(CH_3)_2SiCl + (p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)(CH_3)_2SiBr$	(103) (104)
$(CH_3)_2SiCl_2$	$p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2MgCl$	$(p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2)(CH_3)_2SiCl$	notre travail
CH_3SiCl_3	C_2H_5MgBr	$(CH_3)(C_2H_5)_2SiCl + (CH_3)(C_2H_5)_2SiBr$	(105)

II. Quelquefois nous avons été amenés à utiliser le traitement d'un hexaalkyldisiloxane par l'acide sulfurique et le chlorure d'ammonium. Cela nous a permis en particulier de comparer les rendements en benzyldiméthylchlorosilane obtenu par la méthode précédente et par le traitement du tétraméthyldibenzyldisiloxane selon ANDRIANOV (80) suivant le processus :

$$C_6H_5-CH_2\,MgCl + (CH_3)_2\,SiCl_2 \longrightarrow (C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2\,SiCl + MgCl_2$$

$$2\,(C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2SiCl + H_2O \longrightarrow \left[(C_6H_5-CH_2)_2(CH_3)_4Si_2\right]O + 2\,HCl$$

$$\left[(C_6H_5-CH_2)_2(CH_3)_4\,Si_2\right]O + 2\,NH_4Cl + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$2\,(C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2\,SiCl + 2\,NH_4HSO_4 + H_2O$$

Nous préparons le chlorure de benzylmagnésium puis nous ajoutons le diméthyldichlorosilane. Après hydrolyse sur de la glace additionnée d'acide chlorhydrique à 5 %, la solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium puis évaporée. Nous mélangeons le résidu avec du chlorure d'ammonium puis nous additionnons goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré, sous agitation et en refroidissant à l'aide d'un mélange de glace et de sel de façon que la température du mélange réactionnel reste inférieure à 4º. Nous décantons le liquide surnageant et nous le distillons. Nous avons obtenu un rendement de 29 % (Litt. 40 %). Le rendement obtenu sans effectuer l'hydrolyse et en filtrant les sels de magnésium varie de 42 à 51 %.

C. PARTIE EXPERIMENTALE

Mode opératoire général

D'une manière générale, lorsque nous préparons un halogénosilane en utilisant la réaction entre un réactif de Grignard et le diméthyldichlorosilane ou le méthyltrichlorosilane, nous respectons l'enchaînement suivant :

a) nous préparons le réactif de Grignard selon la méthode habituelle.

b) nous portons au reflux de l'éther le composé organomagnésien obtenu pendant une heure environ.

c) nous additionnons lentement le diméthyldichlorosilane en maintenant une agitation énergique, le ballon contenant le réactif de Grignard étant plongé dans un bain d'eau glacée.

d) on porte au reflux de l'éther le mélange réactionnel pendant une à deux heures.

e) le produit de la réaction est laissé au repos pendant une nuit, c'est-à-dire pendant 13 à 14 heures.

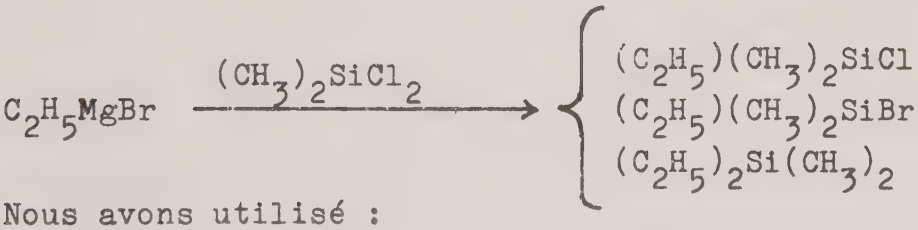
f) nous filtrons les sels de magnésium qui ont précipité et nous les lavons soigneusement avec de l'éther anhydre.

g) nous évaporons l'éther et nous distillons le résidu.

I. Mélange de diméthyléthylchlorosilane et de diméthyléthylbromosilane

Nous préparons ce mélange par la méthode citée ci-dessus, utilisée par LEWIS (96) et par CHOSTAKOVSKII et ses collaborateurs (105). LEWIS signale dans ce cas et pour la première fois l'interaction et l'échange de l'halogène du réactif de Grignard et de l'halogène du dérivé silicié.

La réaction donnée par LEWIS s'écrit :



Nous avons utilisé :

24 g de magnésium
109 g de bromure d'éthyle
129 g de diméthyldichlorosilane
700 cm^3 d'éther anhydre

et nous avons obtenu 62,6 g d'un liquide jaune rosé fumant à l'air, E = 84-102º, Rdt = 51 %.

Littérature : $(CH_3)_2(C_2H_5)$ SiCl E = 89º2 (96)
$(CH_3)_2(C_2H_5)$ SiBr E = 110-110º4
$(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$ $E_{759,8}$ = 95º5-96º

E calculée par la méthode des paires de groupements non liés :

$(CH_3)_2$ C_2H_5 SiCl E = 87º43
$(CH_3)_2$ C_2H_5 SiBr E = 108º07
$(CH_3)_2$ $Si(C_2H_5)_2$ E = 96º

E calculée par la méthode des indices de point d'ébullition atomiques et de groupements :

$(CH_3)_2$ C_2H_5 SiCl E = 88º5
$(CH_3)_2$ C_2H_5 SiBr E = 108º9
$(CH_3)_2$ $Si(C_2H_5)_2$ E = 96º5

n_D^{22} = 1,4068 [Litt. n_D^{20} = 1,4105 (105)] d^{22} = 0,8923 [Litt. d^{20} = 0,8657 (105)]

Dosage des halogènes.

Nous appellerons A le bromosilane et B le chlorosilane.

Nous appliquons la méthode décrite et nous mettons en évidence deux points d'inflexion I et I', ce qui nous conduit aux résultats indiqués dans le tableau suivant :

Subst. mg	cm^3 $AgNO_3$ 0,04 N			brome	chlore	A (M = 167)		B (M = 122,5)		M exp.
	I	I'	I' - I	mg	mg	mg	%	mg	%	
347,5	8	61	53	25,6	75,26	53,44	15,38	260,80	75,06	117,6
357,9	1,65*	12,45*	10,80*	26,4	76,68	55,11	15,40	264,55	73,92	116,27
927,6	4,3*	32,55*	28,25*	68,8	200,57	143,62	15,48	691,98	74,60	117,24

* La solution ayant été étendue à 250 cm^3, les volumes de $AgNO_3$ indiqués correspondent à un prélèvement de 50 cm^3 de cette solution. Nous voyons d'après ces résultats que le liquide obtenu peut être considéré contenir environ 90 % du mélange du dérivé chloré et du dérivé bromé.

II. Mélange de diméthyl n-propylchlorosilane et de diméthyl n-propylbromosilane

Nous préparons ce mélange par la méthode habituelle, utilisée par A.D. PETROV et ses collaborateurs (64). Dans cette réaction nous mettons en évidence la formation du mélange du bromosilane et du chlorosilane dont ne parlent pas les auteurs cités.

Nous avons utilisé :

12 g de magnésium
61,5 g de bromure de propyle normal
64,5 g de diméthyldichlorosilane
300 cm^3 d'éther anhydre,

et nous avons obtenu 31,3 g d'un liquide légèrement jaune, fumant à l'air, E = 113-123º, Rdt 45,8 %. Littérature : $(CH_3)_2$ (n C_3H_7)SiCl E_{736}= 113º8 (64).

Le fait que le produit que nous obtenons distille sur un écart de température assez grand s'explique par la présence des deux halogénosilanes en mélange.

E calculée à l'aide des indices de point d'ébullition atomiques et de groupements :

$(CH_3)_2$ (n C_3H_7) SiCl E = 112º25
$(CH_3)_2$ (n C_3H_7) SiBr E = 131º23

Nous voyons que nos valeurs sont bien dans l'ordre de grandeur.

n_D^{24} = 1,4174 [Litt : n_D^{20} = 1,4138 (64)] d^{24} = 0,9308 [Litt : d^{20} = 0,8726 (64)]

Détermination de la masse molaire :

La constante cryoscopique du dioxane a été déterminée à l'aide du naphtalène et trouvée égale à 4,7.

1. Subst. 0,1336 g Dioxane 12,1671 g Δt = 0º325 soit M = 158,8
2. Subst. 0,1955 g Dioxane 12,1671 g Δt = 0º47 soit M = 160,7

Valeurs comprises entre 181 pour le bromure et 136,5 pour le chlorure.

Dosage des halogènes :

Nous désignons le bromosilane par A et le chlorosilane par B.

Subst. mg	cm^3 $AgNO_3$ 0,04 N			brome	chlore	A (M = 181)		B (M = 136,5)		M exp.
	I	I'	I' - I	mg	mg	mg	%	mg	%	
330,28	13,8	49,75	35,95	44,16	51,05	99,91	30,25	196,29	59,43	135,9
232,17	0,95*	3,6 *	2,65*	30,40	37,63	68,78	29,62	144,8	62,37	138,8

* La solution ayant été étendue à 250 cm^3, les volumes de $AgNO_3$ indiqués correspondent à un prélèvement de 25 cm^3.

D'après ces résultats le liquide obtenu peut être considéré contenir environ 90 % du mélange du dérivé bromé et du dérivé chloré.

III. Mélange de diméthyl n-butylchlorosilane et de diméthyl n-butylbromosilane

Nous avons opéré selon la méthode de A.D. PETROV et ses collaborateurs (64) mais en prenant les réactifs mole pour mole alors que ces auteurs utilisent 1,01 atg. Mg, 1,215 moles n C_4H_9Br et 1,16 moles $(CH_3)_2SiCl_2$.

PETROV ne parle pas de l'obtention du mélange des halogénosilanes, or pour notre part nous mettons en évidence ce phénomène. Nous avons vérifié que la synthèse faite en prenant les proportions de réactifs prises par les auteurs nous conduisait aussi au phénomène d'interaction et d'échange entre l'halogène du réactif de Grignard et celui du dérivé organosilicique.

A. La synthèse est effectuée à partir de :

24 g de magnésium
137 g de bromure de butyle normal
129 g de diméthyldichlorosilane
500 cm^3 d'éther anhydre

et nous obtenons 68,7 g d'un liquide jaune rosé (Rdt = 45 %) partagé selon les fractions :

a) 134-138º 10,9 g
b) 138-140º 11,2 g
c) 140-141º 13,1 g
d) 141º 11,4 g
e) 138-145º 22,1 g

Littérature $(CH_3)_2$ (n C_4H_9) SiCl , E_{747}= 138º4 , Rdt = 47,5 % (64).

E calculé par la méthode des indices de point d'ébullition atomiques et de groupements :

$(CH_3)_2$ (n C_4H_9) SiCl E_{760}= 137º7

$(CH_3)_2$ (n C_4H_9) SiBr E_{760}= 155º37

Comme PETROV indiquait E = 138º4, nous avons étudié la fraction E = 138º-140º.

n_D^{25}= 1,4265 [Litt : n_D^{20}= 1,4205 (64) n_D^{20}= 1,4208 (102)]

d^{25}= 0,9154 [Litt : d^{20}= 0,8751 (64) d^{20}= 0,8766 (102)]

Détermination de la masse molaire dans le dioxane (K = 4,8)

Subst.	0,0304 g	Dioxane	10,5748 g	Δt = 0º095	soit	M = 145,4
Subst.	0,0747 g	Dioxane	10,3003 g	Δt = 0º235	soit	M = 148,3
Subst.	0,0953 g	Dioxane	10,9106 g	Δt = 0º28	soit	M = 150

Dosage des halogènes :

Nous désignons par A le bromosilane et par B le chlorosilane.

Subst. mg	cm^3 $AgNO_3$ 0,04 N			brome	chlore	A (M = 195)		B (M = 150,5)		M exp.
	I	I'	I'- I	mg	mg	mg	%	mg	%	
109,22	4,15	15,05	10,9	13,28	15,48	32,37	29,64	65,62	60,1	148,2
1293	4,4*	17,35*	12,95*	140,8	183,9	343,2	26,54	779,6	60,29	142,5

* La solution ayant été étendue à 250 cm^3, les volumes de $AgNO_3$ indiqués correspondent à un prélèvement de 25 cm^3.

Nous voyons d'après ces résultats que le liquide obtenu peut être considéré contenir environ 90 % du mélange du dérivé chloré et du dérivé bromé.

B. La synthèse est effectuée selon les proportions utilisées par PETROV, soit

24,3 g de magnésium
166 g de bromure de butyle normal
150 g de diméthyldichlorosilane
500 cm^3 d'éther anhydre

et nous obtenons 84 g d'un liquide jaune rosé (Rdt = 55,2 %) partagé selon les fractions :

a) 133-138º 11 g
b) 138-140º 9,5 g
c) 140-143º 12 g
d) 143-147º 25,1 g
e) 147-149º 26,4 g

Nous avons étudié, comme précédemment, la fraction E = 138-140º

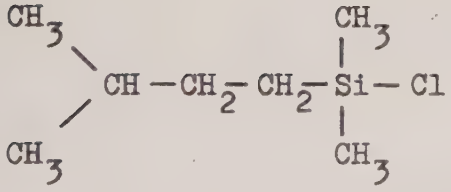
$n_D^{21} = 1,4222$ $d^{21} = 0,9209$

Dosage des halogènes :

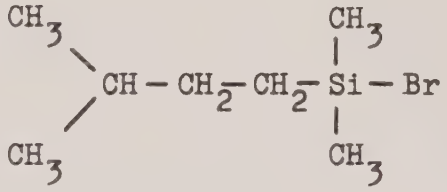
Subst. mg	cm^3 $AgNO_3$ 0,04N			brome	chlore	A (M = 195)		B (M = 150,5)		M exp.
	I	I'	I'- I	mg	mg	mg	%	mg	%	
213,19	6,85	31,9	25,05	21,92	35,57	53,43	25,07	150,77	70,72	155,3

Le liquide obtenu peut être considéré contenir environ 96 % du mélange du dérivé bromé et du dérivé chloré.

IV. Mélange de diméthylisoamylchlorosilane et de diméthylisoamylbromosilane



et



Nous avons préparé ce mélange, non décrit dans la littérature, par la méthode générale de réaction entre un réactif de Grignard et le diméthyldichlorosilane. Nous avons effectué la synthèse avec les quantités de réactifs suivantes :

12 g de magnésium
75,5 g de bromure d'isoamyle
64,5 g de diméthyldichlorosilane
300 cm^3 d'éther anhydre

et nous avons obtenu 38,5 g d'un liquide à peine coloré en jaune fumant à l'air, E = 145-159º, Rdt = 47 %.

Dans ce cas aussi, il y a interaction et échange entre l'halogène du réactif de Grignard et celui du dérivé organosilicié ce qui fait que nous obtenons le mélange du diméthylisoamylchlorosilane et du diméthylisoamylbromosilane.

Pour le calcul des températures d'ébullition à l'aide des indices de point d'ébullition atomiques et de groupements, n'ayant pas l'indice concernant le groupement isoamyle, nous avons utilisé la valeur de la température d'ébullition du diisoamylchlorosilane $(\text{iso } C_5H_{11})_2$ SiHCl donnée par JENKINS et POST (110) soit 199-202º. En prenant E = 200º, nous déterminons l'indice du point d'ébullition de ce dérivé organosilicié, soit 33,64. Comme nous connaissons les indices de point d'ébullition des atomes de silicium, de chlore et d'hydrogène, nous en déduisons par différence que l'indice de point d'ébullition du groupement isoamyle dans les composés R_2SiHX ou R_3SiX est de 12,43. Nous trouvons :

$(CH_3)_2$ (iso C_5H_{11}) SiCl E = 148º94

$(CH_3)_2$ (iso C_5H_{11}) SiBr E = 166º1

Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

$n_D^{23} = 1,4250$ $d^{23} = 0,9173$

Dosage des halogènes.

Nous désignons par A le bromosilane et par B le chlorosilane.

Subst. mg	cm^3 $AgNO_3$ 0,04N : I*	I'*	I'-I*	brome mg	chlore mg	A (M = 209) mg	%	B (M = 164,5) mg	%	M exp.
529,72	3,1	13,55	10,45	49,6	74,19	129,58	24,46	343,80	64,90	157,9

* La solution ayant été étendue à 250 cm^3, les volumes de $AgNO_3$ utilisés correspondent à un prélèvement à 50 cm^3.

Nous voyons d'après ces résultats que le liquide obtenu peut être considéré contenir environ 90 % du mélange du dérivé chloré et du dérivé bromé.

Dans ce cas aussi, il y a interaction et échange entre l'halogène du réactif de Grignard et celui du dérivé organosilicié ce qui fait que nous obtenons le mélange du diméthylisoamylchloro- silane et du diméthylisoamylbromosilane.

Pour le calcul des températures d'ébullition à l'aide des indices de point d'ébullition atomiques et de groupements, n'ayant pas l'indice concernant le groupement isoamyle, nous avons utilisé la valeur de la température d'ébullition du diisoamylchlorosilane $(iso\ C_5H_{11})_2\ SiHCl$ donnée par LENKINS et POST (110) soit 199-202°.

En prenant E = 200°, nous déterminons l'indice du point d'ébullition de ce dérivé organosilicié, soit 33,64. Comme nous connaissons les indices de point d'ébullition des atomes de silicium, de chlore et d'hydrogène, nous en déduisons par différence que l'indice de point d'ébullition du groupement isoamyle dans les composés R_2SiHX ou R_3SiX est de 12,43. Nous trouvons :

$(CH_3)_2\ (iso\ C_5H_{11})\ SiCl$ E = 148°94

$CH_3\ (iso\ C_5H_{11})_2\ Si$ E = [illegible]

Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

Dosage des halogènes.

Nous désignons par A le bromosilane et par B le chloro- silane.

Buret. : cm^3 AgNO$_3$ 0,04N bromé chloré A (M = 209) : B (M = 164,5) : M
mg : I% : I'% : $I'-I_1$: mg : mg : % : mg : % : exp.

La solution ayant été étendue à 250 cm^3, les volumes de AgNO$_3$ utilisés correspondent à un prélèvement à 50 cm^3.

Nous voyons d'après ces résultats que le liquide obtenu peut être considéré comme environ 90 % du mélange du dérivé chloré et du dérivé bromé.

V. Mélange de diméthylphénylchlorosilane et diméthylphénylbromosilane

Nous préparons ce mélange du chlorosilane et du bromosilane par la méthode habituelle utilisée par LEWIS (106), par KANAZASHI (107), par CHOSTAKOVSKII et KONDRAT'EV (97), par ANDRIANOV et DELAZARI (109) ainsi que par SNEGOVA et EGOROV (111). LEWIS et CHOSTAKOVSKII seulement signalent l'obtention du mélange des deux halogénosilanes que nous mettons en évidence.

Nous avons utilisé :

15 g de magnésium
97,9 g de bromobenzène
81 g de diméthyldichlorosilane
400 cm^3 d'éther anhydre

et nous avons obtenu 41,8 g d'un liquide coloré en rouge, $E_{15,5}$= 80-92º, Rdt = 39 %. Nous avons redistillé ce produit pour obtenir une fraction $E_{15,5}$= 82-85º qui nous permettra l'étude du mélange. D'autres synthèses nous ont conduit à noter E_{40}= 106-115º et à des rendements de 65 à 70 %.

Littérature $(CH_3)_2 (C_6H_5) SiCl$ E_{766}= 197º

$(CH_3)_2 (C_6H_5) SiBr$ E_{766}= 215º (96)

E calculée :

chlorosilane, E = 196º38 bromosilane, E = 210º5

Si nous ramenons $E_{15,5}$= 82-85º à 760 torr, nous trouvons 203-206º8, ceci nous fait penser au mélange du bromosilane et du chlorosilane.

$n_D^{31} = 1,5076$ $\qquad$ $d^{31} = 1,057$

Littérature : $n_D^{20} = 1,5002$ $\quad d^{20} = 1,0282$ (97)
$n_D^{20} = 1,5184$ $\quad d^{20} = 1,0646$ (109)
$n_D^{20} = 1,5052$ $\quad d^{20} = 1,0275$ (111)

Détermination de la masse molaire dans le dioxane (K = 5)

Subst. 0,0669 g Dioxane 10,0741 g $\Delta t = 0°19$ soit M = 174,48
Subst. 0,1348 g Dioxane 10,0741 g $\Delta t = 0°37$ soit M = 180,54

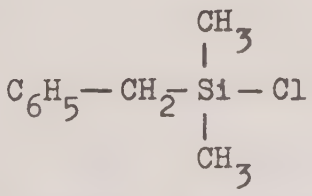
Dosage des halogènes :

Nous désignons par A le bromosilane et par B de chlorosilane.

Subst. mg	cm^3 $AgNO_3$ 0,04N			brome	chlore	A (M = 215)		B (M = 170,5)		M exp.
	I	I'	I' - I	mg	mg	mg	%	mg	%	
168,7	3,7	22,95	19,25	11,84	27,33	31,82	18,86	131,28	77,82	172,83

Nous voyons d'après ces résultats que le liquide obtenu peut être considéré contenir environ 96 % du mélange du dérivé chloré et du dérivé bromé.

VI. Benzyldiméthylchlorosilane



Nous avons préparé ce chlorosilane à l'aide de la méthode habituelle. Nous avons effectué cette synthèse en utilisant les quantités de réactifs suivantes :

12 g de magnésium
63,3 g de chlorure de benzyle
64,5 g de diméthyldichlorosilane
350 cm^3 d'éther anhydre

et nous avons obtenu 31,7 g d'un liquide rose, E_{38}= 114-116º ; Rdt = 34 %. D'autres préparations nous ont conduit à des rendements de 51 à 53 %.

En fin de distillation, nous récupérons un produit solide, cristallisé en aiguilles, E_{12}= 170-171º, F = 56-58º [Litt. F = 56-58º (112)] : c'est du dibenzyldiméthylsilane $(CH_3)_2Si\ (CH_2{-}C_6H_5)_2$.
Littérature : $(CH_3)_2(C_6H_5{-}CH_2)SiCl$ E_7= 72-73º (80).

Si nous prenons E_{38}= 114º et que nous ramenions à 760 torr nous trouvons E_{760}= 215º25.

Le calcul de E par la méthode des indices de point d'ébullition atomiques et de groupements nous donne E_{760}= 216º6

$n_D^{30,5}$= 1,5057 [Litt : n_D^{20}= 1,5090 (80)] $d^{30,5}$= 1,006
[Litt : d^{20}= 1,0159 (80)]

R.M. trouvée = 54,46 (calc. 54,30)

Analyse : $C_9H_{13}ClSi$ (M = 184,5).

Détermination de la masse molaire dans le dioxane (K = 5)

Subst. 0,0622 g Dioxane 7,9039 g Δt = 0º21 soit M = 187,2
Subst. 0,1052 g Dioxane 7,9039 g Δt = 0º34 soit M = 195,6

Dosage du chlore (bombe de Parr)
Subst. 132,4 mg 17,75 cm^3 $AgNO_3$(0,04 N) soit 19,03 % Cl (calc. 19,24)

Nous avons aussi utilisé la méthode d'ANDRIANOV et ses collaborateurs (80) pour préparer le benzyldiméthylchlorosilane selon les réactions suivantes indiquées par l'auteur :

$$C_6H_5{-}CH_2MgCl + (CH_3)_2SiCl_2 \longrightarrow (CH_3)_2(C_6H_5{-}CH_2)SiCl + MgCl_2$$

$$2(CH_3)_2(C_6H_5{-}CH_2)SiCl + H_2O \longrightarrow 2\ HCl + \left[(CH_3)_2\ (C_6H_5{-}CH_2)Si\right]_2O$$

$$\left[(CH_3)_2\ (C_6H_5{-}CH_2)Si\right]_2O + 2\ NH_4Cl + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2(CH_3)_2\ (C_6H_5{-}CH_2)SiCl + 2\ NH_4HSO_4 + H_2O$$

Pour effectuer notre synthèse selon ce schéma, nous avons utilisé les quantités de réactifs suivantes :

24 g de magnésium
126,5 g de chlorure de benzyle
129 g de diméthyldichlorosilane
500 cm^3 d'éther anhydre

et nous avons obtenu 53,2 g de benzyldiméthylchlorosilane, E_{37}= 115-116º, Rdt = 29 %. Le rendement indiqué par ANDRIANOV est de 40 %, alors que la méthode habituelle nous conduit à des rendements de 42 à 51 % et de plus se montre plus rapide.

VII. Mélange de diméthyl p-tolylchlorosilane et de diméthyl p-tolylbromosilane

B et A

Nous avons préparé ce mélange de bromosilane et de chlorosilane par la méthode habituelle et nous avons mis en évidence la présence de deux halogénosilanes alors que LEWIS et GAINER (103) ainsi que SPEEK (104) qui ont opéré selon la méthode de Grignard ne parlent pas de ce phénomène. GAINER utilise 1,63 moles $(CH_3)_2SiCl_2$ pour 1 mole $CH_3-C_6H_4-Br$. SPEEK utilise 4,21 moles $CH_3-C_6H_4-Br$, 4,34 moles $(CH_3)_2SiCl_2$ et 4,4 moles de magnésium. Est-ce que le rapport des quantités de réactifs engagées a une influence ? Cela semble invraisemblable surtout après le contrôle que nous avons effectué dans le cas du mélange de diméthyl n-butylchlorosilane et de diméthyl n-butylbromosilane.

Nous avons effectué cette synthèse en utilisant les quantités de réactifs suivantes :

12 g de magnésium
85,5 g de p-bromotoluène
64,5 g de diméthyldichlorosilane
600 cm^3 d'éther anhydre

et nous avons obtenu 42,8 g d'un liquide jaune rosé, E_{42}= 120-138º, Rdt = 46 %. Nous avons redistillé ce produit et nous avons obtenu les fractions suivantes :

E_{43} = 120-128º

E_{42} = 124-128º

E_{42} = 128-138º

Une autre synthèse faite avec des quantités doubles de réactifs nous a conduit à un rendement de 58 %. L'étalement sur 18º de la température d'ébullition s'explique par le fait qu'ici encore nous obtenons le mélange des deux halogénosilanes que nous pouvons prévoir dès que nous faisons intervenir dans la réaction un dérivé bromé avec un chlorosilane.

Littérature : chlorosilane E_{10}= 90º E_{40}= 130-131º (103)

E calculé : chlorosilane E = 216º6 , bromosilane E = 230º9

Si nous considérons la fraction E_{42}= 124-128º qui nous servira à l'étude de ce mélange, nous pouvons déterminer par le calcul E sous 760 torr, soit 224º3-229º1. Ceci nous montre que nous sommes en présence du mélange du bromosilane et du chlorosilane.

n_D^{26}= 1,5070 [Litt. n_D^{25}= 1,5055 (103)] d^{26}= 1,045 [Litt. d^{25}= 1,0071 (103)]

Détermination de la masse molaire dans le dioxane (K = 4,95)

Subst. 0,1129 g Dioxane 10,1581 g Δt = 0º28 soit M = 196,5
Subst. 0,2085 g Dioxane 10,1581 g Δt = 0º50 soit M = 203,24

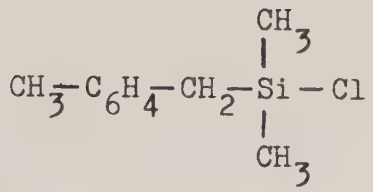
Dosage des halogènes :

Subst. mg	cm^3 $AgNO_3$ 0,04 N			brome	chlore	A (M = 229)		B (M = 184,5)		M exp.
	I	I'	I'- I	mg	mg	mg	%	mg	%	
219,5	4,5	26,95	22,45	14,4	31,88	41,22	18,78	163,68	75,48	182,26
862,69	1,8*	10,6*	8,8*	57,6	124,96	164,88	19,11	649,44	75,28	182,65

* La solution ayant été étendue à 250 cm^3, les volumes de $AgNO_3$ correspondent à un prélèvement de 25 cm^3.

D'après les résultats, le liquide obtenu peut être considéré contenir environ 94 % du mélange du dérivé chloré et du dérivé bromé.

VIII. Diméthyl p-xylylchlorosilane



Nous avons préparé ce chlorosilane non décrit dans la littérature par la méthode générale de réaction entre un réactif de Grignard et le diméthyldichlorosilane.

Nous avons effectué la synthèse avec les quantités de réactifs suivantes :

12 g de magnésium
70,1 g de chlorure de p-xylyle
64,5 g de diméthyldichlorosilane
300 cm^3 d'éther anhydre

et nous avons obtenu 35,2 g d'un liquide rose, E_{25}= 120-122º, Rdt = 37,3 %. Une autre préparation nous a donné un rendement de 45 %.

Si nous ramenons la température d'ébullition de 25 à 760 torr, nous trouvons par le calcul E_{760}= 236º4-238º8.

Le calcul de E par la méthode des indices de point d'ébullition atomiques et de groupements nous donne E_{760}= 235º9.

Détermination de la densité, de l'indice et de la réfraction moléculaire :

n_D^{23}= 1,5118 d^{23}= 1,0002 R.M. trouvée = 59,53 (calc. 58,93)

Analyse : $C_{10}H_{15}ClSi$ (M = 198,5)

Détermination de la masse molaire :

La constante cryoscopique du dioxane a été déterminée à l'aide du naphtalène et trouvée égale à 4,89.

Subst. 0,104 g Dioxane 11,9342 g $\Delta t = 0°215$ soit M = 198,2
Subst. 0,1878 g Dioxane 11,9342 g $\Delta t = 0°38$ soit M = 202,6

Dosage du chlore (calc. 17,88)

1. Par minéralisation dans la bombe de Parr

Subst. 176,6 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 22,02 cm^3 soit 17,70 % Cl
Subst. 84,9 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 10,75 cm^3 soit 17,98 % Cl

2. Par hydrolyse. Le dosage est effectué sur un prélèvement de 25 cm^3 d'une solution de 250 cm^3.

Subst. 648,3 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 8,1 cm^3 soit 17,73 % Cl
Subst. 495,6 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 6,2 cm^3 soit 17,74 % Cl

Dosage du silicium (calc. 14,10)

On opère par digestion sulfurique en présence d'une goutte de mercure.

Subst. 241,1 mg SiO_2 72,2 mg soit 13,98 % Si
Subst. 308,3 mg SiO_2 93,2 mg soit 14,12 % Si
Subst. 430,9 mg SiO_2 130,5 mg soit 14,14 % Si

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Trouvé	60,68 60,91 % C	7,80 7,68 % H
Calculé	60,45 % C	7,55 % H

Spectre ultraviolet (heptane)

λ_1 = 231,5 nm ε = 3140
λ_2 = 266 nm ε = 560
λ_3 = 270 nm ε = 630
λ_4 = 273 nm ε = 590
λ_5 = 278 nm ε = 450

Spectre infrarouge (film liquide)

ν (C - H) aliphatiques : 2900-3000 cm^{-1}

ν (C - H) aromatiques : 3000-3100 cm^{-1}

ν (C = C) aromatiques : 1600-1510 cm^{-1}

$\delta_s(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$: 1250 cm^{-1}

$r(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$: 800-842 cm^{-1}

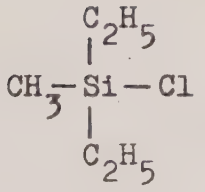
Spectre R.M.N. (solvant $CDCl_3$)

Nous notons les signaux (référence TMS)

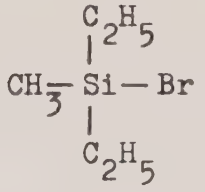
δ = 0 ppm $(CH_3)_2Si$ δ = 2 ppm (d) $-CH_2-C_6H_4-$

δ = 2,25 ppm (d) $p\text{-}CH_3-C_6H_4$ δ = 7 ppm - C_6H_4-

IX. Mélange de diéthylméthylchlorosilane et de diéthylméthylbromosilane



B



A

Nous avons préparé ce mélange par la méthode habituelle déjà utilisée par CHOSTAKOVSKII et ses collaborateurs (105).

Nous préparons le réactif de Grignard à partir de 54,5 g (0,5 mole) de bromure d'éthyle, de 12 g de magnésium et de 250 cm^3 d'éther.

Nous portons au reflux de l'éther le réactif de Grignard pendant une heure.

Nous additionnons lentement 37,4 g (0,25 mole) de méthyltrichlorosilane, en maintenant une agitation énergique, le ballon étant refroidi constamment par un bain d'eau glacée.

Le mélange est porté au reflux de l'éther pendant 45 minutes puis nous laissons au repos pendant 13 heures.

Nous filtrons les sels de magnésium précipités et les lavons soigneusement avec de l'éther anhydre.

Après évaporation de l'éther, la distillation nous fournit 11,5 g d'un produit légèrement jaune, fumant à l'air, E = 117-122º, Rdt = 16,5 %. Littérature : E = 119-120º, Rdt = 34 %.

Les auteurs russes qui ont utilisé cette méthode de préparation ne parlent pas du mélange des halogénosilanes.

E calculée par la méthode des paires non liées :

$CH_3(C_2H_5)_2$ SiCl E = 117º02
$CH_3(C_2H_5)_2$ SiBr E = 137º33

E calculée par la méthode des indices de point d'ébullition atomiques et de groupements :

$CH_3(C_2H_5)_2$ SiCl E = 116º67
$CH_3(C_2H_5)_2$ SiBr E = 135º42

Détermination de la densité et de l'indice :
$n_D^{21,5} = 1,4231$ $d^{21,5} = 0,9383$ [Litt : $n_D^{20} = 1,4209$ $d_0^{20} = 0,8975$ (105)]

Dosage des halogènes :

Subst. mg	cm^3 $AgNO_3$ 0,04 N			brome	chlore	A (M = 181)		B (M = 136,5)		M exp.
	I	I'	I'- I	mg	mg	mg	%	mg	%	
582,09	4,12*	19,5*	15,38*	65,92	109,98	149,14	25,62	419,87	72,13	144,8

* La solution ayant été étendue à 250 cm^3, les volumes de $AgNO_3$ correspondent à un prélèvement de 50 cm^3.

Nous voyons d'après ces résultats que le liquide obtenu peut être considéré contenir environ 97,7 % du mélange du dérivé chloré et du dérivé bromé.

CHAPITRE TROISIEME

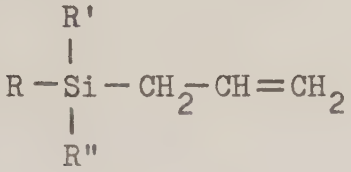
SYNTHESE DES SILANES A CHAINE ETHYLENIQUE

En 1899, BARBIER (113) réalise la synthèse du diméthyl-2,6 heptène-5 ol-2 $(CH_3)_2 C=CH-CH_2-CH_2-C(OH) (CH_3)_2$ par addition d'iodure de méthyle à une solution éthérée de méthyl-6 heptène-5 one-2 contenant en suspension le magnésium. C'est la première fois que le magnésium est utilisé en chimie organique. D'ailleurs, cette méthode a été employée dans beaucoup d'autres cas (114) et KIPPING la préconisait en chimie organosilicique dans certains cas (115).

Nous avons mis en application une variante de cette méthode, qui a déjà été utilisée (67), pour la synthèse des composés organiques du silicium présentant une double liaison éthylénique en additionnant le mélange d'un dérivé halogéné non saturé et d'un organohalogénosilane au magnésium en suspension dans un solvant anhydre, éther ou tétrahydrofurane.

Les chercheurs russes utilisent cette réaction en la désignant sous le nom de méthode de Yavorsky ou de Barbier-Yavorsky (116) (117). Nous utiliserons toujours la désignation de "méthode de Barbier". Cette réaction est avantageuse lorsque l'organomagnésien du dérivé halogéné non saturé est susceptible de réagir avec lui-même ou avec l'halogénure initial : c'est le cas du bromure d'allyle et du bromure de cinnamyle.

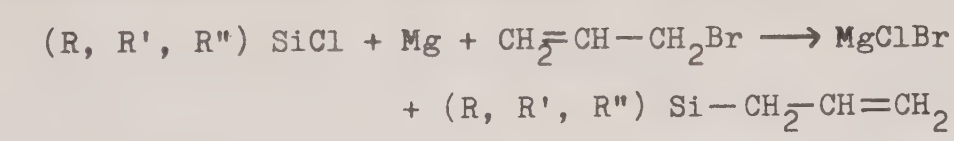
I. SILANES A CHAINE ETHYLENIQUE DU TYPE



(ALLYLSILANES)

A. PARTIE THEORIQUE

La synthèse des composés organosiliciques dans lesquels la double liaison éthylénique est introduite à l'aide du bromure d'allyle est effectuée selon la méthode décrite par PETROV (117). Le mélange de bromure d'allyle et de l'organohalogénosilane est additionné lentement au magnésium en suspension dans l'éther anhydre une agitation mécanique énergique étant entretenue et l'exothermicité de la réaction étant modérée par un bain d'eau glacée. Le produit de la réaction est laissé au repos pendant vingt quatre heures ; puis le solvant est chassé par distillation et le résidu est porté à 100º environ pendant 4 heures. Nous introduisons à nouveau de l'éther et nous opérons le traitement habituel soit une hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique à 5 %. Le fait de chauffer le résidu à haute température permet de parfaire la liaison silicium-carbone et d'éviter la formation de silanols lors de l'hydrolyse (117). La réaction qui résume cette synthèse peut s'écrire :



Il est à noter que dans le cas de l'allyltriméthylsilane, nous avons effectué aussi sa synthèse en faisant réagir le bromure de méthylmagnésium sur l'allyltrichlorosilane.

Les allyltrialkylsilanes répondant à la formule

que nous avons préparés sont rassemblés dans le tableau suivant :

Allylsilanes	Littérature
$(CH_3)_3Si-CH_2-CH=CH_2$ allyltriméthylsilane	(92) (117) (118) (119) (120)
$(n\text{-}C_4H_9)(CH_3)_2Si-CH_2-CH=CH_2$ allyl n-butyldiméthylsilane	(121) notre travail
$(iso\text{-}C_5H_{11})(CH_3)_2Si-CH_2-CH=CH_2$ allyldiméthylisoamylsilane	notre travail
$(C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2Si-CH_2-CH=CH_2$ allylbenzyldiméthylsilane	(121) notre travail
$(CH_3-C_6H_4)(CH_3)_2Si-CH_2-CH=CH_2$ allyldiméthylparatolylsilane	(120) notre travail
$(CH_3-C_6H_4-CH_2)(CH_3)_2Si-CH_2-CH=CH_2$ allyldiméthylparaxylylsilane	notre travail

Quelques-uns de ces silanes non saturés ont été hydrogénés sous pression dans le méthanol et en présence de catalyseur de Raney vers 60º, ce qui nous a permis d'obtenir les silanes saturés selon la réaction :

$$(R, R', R'')Si-CH_2-CH=CH_2 + H_2 \longrightarrow (R, R', R'')Si-CH_2-CH_2-CH_3$$

Les silanes saturés que nous avons obtenus sont les suivants :

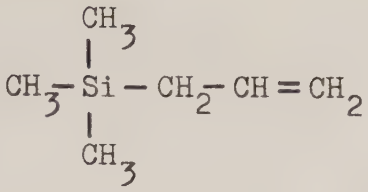
Silanes à chaîne saturée	Littérature
$(C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2Si-CH_2-CH_2-CH_3$ benzyldiméthylpropylsilane	(121) notre travail
$(CH_3-C_6H_4)(CH_3)_2Si-CH_2-CH_2-CH_3$ diméthylparatolylpropylsilane	notre travail

Ces deux silanes ont été obtenus aussi par une réaction de Barbier en faisant réagir un mélange d'un chlorosilane et d'un bromure d'alkyle sur du magnésium en suspension dans l'éther.

Par exemple un mélange de bromure de n-propyle et de diméthyl p-tolylchlorosilane donne naissance au diméthyl n-propyl p-tolylsilane.

B. PARTIE EXPERIMENTALE

1º) Allyltriméthylsilane ou triméthylsilyl-1 propène-2



a - Nous avons préparé ce silane selon la méthode mise en oeuvre par PETROV et MIRONOV, c'est-à-dire selon la réaction de Barbier en utilisant les quantités de réactifs suivantes :

17,6 g de magnésium
79,4 g de triméthylchlorosilane
88,6 g de bromure d'allyle
350 cm^3 d'éther anhydre.

Nous avons obtenu 43 g d'un liquide très mobile, d'odeur alliacée, E = 84-88º, Rdt = 53 %.

Littérature : E = 85º4, Rdt = 59 % (117)
E = 85-86º (118)
E = 84º9, Rdt = 51 % (92)

Détermination de la densité, de l'indice et de la réfraction moléculaire :

n_D^{23} = 1,401 d^{21} = 0,7204 R.M. = 38,45 (calc. 39,07)

Littérature : d_{20}^{20} = 0,7195 n_{20}^{20} = 1,4075 (117)
d^{20} = 0,7193 n^{20} = 1,4074 (92)

Analyse $C_6H_{14}Si$ (M = 114)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,1104 g Benzène 8,0534 g Δt = 0º57 soit M = 112
Subst. 0,1506 g Benzène 8,0194 g Δt = 0º87 soit M = 110,5

Dosage du silicium (calc. 24,56) :
On utilise la méthode du double creuset.

Subst. 169 mg SiO_2 86 mg soit 23,76 % Si
Subst. 105,7 mg SiO_2 56,5 mg soit 24,96 % Si

b - Nous avons aussi préparé l'allyltriméthylsilane selon la réaction entre l'allyltrichlorosilane et le bromure de méthylmagnésium (118) et nous avons obtenu à partir de :

12 g de magnésium
29,6 g d'allyltrichlorosilane
48 g de bromure de méthyle
300 cm^3 d'éther anhydre

2,5 g de produit, E = 85-85º5, Rdt 4 %.

Détermination de la densité, de l'indice et de la réfraction moléculaire :

n_D^{21} = 1,4061 d^{21} = 0,7164 R.M. = 39,09 (calc. 39,07)

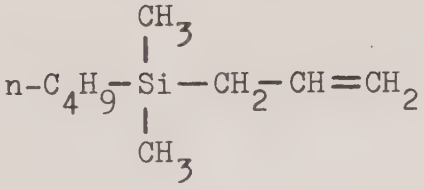
Littérature : n_{20}^{20} = 1,4068 d_{20}^{20} = 0,7188 (117)
n^{20} = 1,4069 d^{20} = 0,7125 (118)

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé 63,23 / 63,06 % C 12,68 / 12,50 % H

Calculé pour $C_6H_{14}Si$ (M = 114)
63,16 % C 12,28 % H

2º) Allyl n-butyldiméthylsilane ou n-butyldiméthylsilyl-1 propène-2



Nous avons préparé ce silane (121) selon la réaction de Barbier en utilisant les quantités de réactifs suivantes :

7,5 g de magnésium
37 g de bromure d'allyle
47 g de n-butyldiméthylchlorosilane
250 cm^3 d'éther anhydre.

Nous avons obtenu 23,3 g d'un liquide incolore E = 159-162º avec un rendement de 48 %.

$n_D^{26,5}$ = 1,4278 $d^{26,5}$ = 0,7611 R.M. = 52,71 (calc. 52,96)

Analyse $C_9H_{20}Si$ (M = 156)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0447 g Benzène 6,857 g Δt = 0º215 soit M = 155,2
Subst. 0,0911 g Benzène 6,857 g Δt = 0º43 soit M = 158,1

Dosage du silicium (calc. 17,95) :
On opère par digestion sulfurique en présence d'une goutte de mercure.

Subst. 272,3 mg SiO_2 100,8 mg soit 17,29 % Si
Subst. 321,1 mg SiO_2 118,8 mg soit 17,28 % Si
Subst. 256,1 mg SiO_2 94,2 mg soit 17,18 % Si

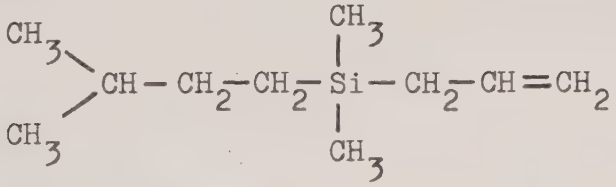
Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

Subst. 92,4 mg H_2 fixé 11 cm^3 (calc. 13,27)
soit 0,83 double liaison
Subst. 143,5 mg H_2 fixé 16,82 cm^3 (calc. 20,60)
soit 0,82 double liaison.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	69,17 68,93 % C	12,77 12,83 % H
Calculé	69,23 % C	12,82 % H

3º) Allyldiméthylisoamylsilane ou diméthylisoamylsilyl-1 propène-2



Réactifs utilisés :

4 g de magnésium
20,2 g de bromure d'allyle
27,4 g d'isoamyldiméthylchlorosilane
200 cm^3 d'éther anhydre.

Nous avons obtenu 8 g d'un liquide incolore, E_{28}= 84-88º, Rdt = 28 %.

n_D^{22}= 1,4295 d^{21}= 0,7714 R.M. = 56,87 (calc. 57,59)

Analyse $C_{10}H_{22}Si$ (M = 170)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0559 g Benzène 9,0478 g Δt = 0º195 soit M = 162,2
Subst. 0,1374 g Benzène 9,0478 g Δt = 0º45 soit M = 172,7

Dosage du silicium (calc. 16,47) :

Subst. 312,9 mg SiO_2 110,4 mg soit 16,48 % Si
Subst. 250,7 mg SiO_2 87,3 mg soit 16,26 % Si
Subst. 118,2 mg SiO_2 41,2 mg soit 16,28 % Si

Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

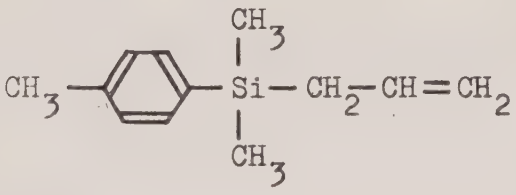
Subst. 291,3 mg H_2 fixé 29 cm^3 (calc. 38,38)
soit 0,75 double liaison

Subst. 132,7 mg H_2 fixé 13,85 cm^3 (calc. 17,48)
soit 0,79 double liaison

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	69,09 69,05 % C	13,11 12,77 % H
Calculé	70,58 % C	12,94 % H

4º) <u>Allyldiméthyl p-tolylsilane ou diméthyl p-tolylsilyl-1 propène-2</u>



Réactifs utilisés :

6 g de magnésium
47,2 g de diméthyl p-tolylchlorosilane
30,2 g de bromure d'allyle
300 cm^3 d'éther anhydre.

Nous avons obtenu 24,6 g d'un liquide incolore E_{28}= 122-127º, Rdt = 52 %.

n_D^{23}= 1,507 d^{23}= 0,8897 R.M. = 63,55 (calc. 63,52)

Analyse $C_{12}H_{18}Si$ (M = 190)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,107 g Benzène 8,174 g Δt = 0º36 soit M = 186,1
Subst. 0,1749 g Benzène 8,174 g Δt = 0º58 soit M = 188,8

Dosage du silicium (calc. 14,74) :

Subst. 198,5 mg SiO_2 62,8 mg soit 14,77 % Si
Subst. 248 mg SiO_2 78,9 mg soit 14,85 % Si

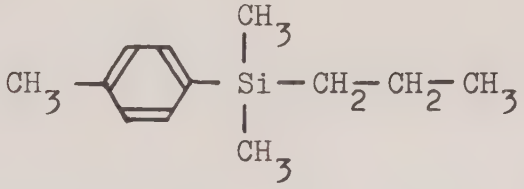
Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

Subst. 325,9 mg H_2 fixé 33,13 cm^3 (calc. 38,43)
soit 0,86 double liaison
Subst. 131,2 mg H_2 fixé 13,80 cm^3 (calc. 15,46)
soit 0,89 double liaison

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	75,72 75,54 % C	9,63 9,55 % H
Calculé	75,79 % C	9,47 % H

Nous avons hydrogéné sous pression le diméthyl p-tolyl-silyl-1 propène-2 dans le but d'isoler le diméthyl n-propyl p-tolyl-silane :



Quantités engagées :

6,8 g de produit
Ni de 5 g d'alliage de Raney
70 cm^3 de méthanol

Pression 50 atm. Température 80º C. Durée 3 H 30 mn.

Nous chassons le méthanol et nous distillons 3,2 g d'un liquide incolore, E_6= 90-91º5, Rdt = 47 %.

n_D^{23} = 1,4926 $d^{24,5}$= 0,8624 R.M. = 64,66 (calc. 63,99)

Analyse $C_{12}H_{20}Si$ (M = 192)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,07341 g Benzène 8,6747 g Δt = 0º235 soit M = 184,4
Subst. 0,09867 g Benzène 8,6747 g Δt = 0º305 soit M = 190,9

Dosage du silicium (calc. 14,58) :
On opère par digestion sulfurique en présence d'une goutte de mercure.

Subst. 243,8 mg SiO_2 78,9 mg soit 15,11 % Si
Subst. 189,4 mg SiO_2 61,6 mg soit 15,19 % Si

Le dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation montre la saturation du produit, aucun volume d'hydrogène n'étant fixé.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	74,59 74,73	% C	10,28 10,44	% H
Calculé	75	% C	10,42	% H

Nous avons aussi préparé le diméthyl p-tolyl n-propylsilane par réaction de Barbier entre le bromure de n-propyle et le diméthyl p-tolylchlorosilane.

Nous avons ainsi utilisé :

2 g de magnésium
15,4 g de diméthyl p-tolylchlorosilane
10,3 g de bromure de propyle normal
100 cm^3 d'éther anhydre.

Nous avons obtenu 6,7 g d'un liquide incolore E_{25}= 114º5-117º5 avec un rendement de 42 %.

n_D^{25}= 1,4930 d^{25}= 0,868 R.M. trouvée = 64,28 (calc. 63,99)

Analyse $C_{12}H_{20}Si$ (M = 192)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,1775 g Benzène 9,9808 g Δt = 0º45 soit M = 202,3
Subst. 0,2436 g Benzène 9,9808 g Δt = 0º67 soit M = 204,8

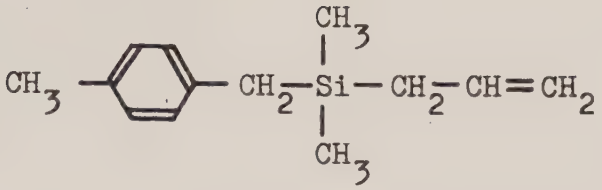
Dosage du silicium (calc. 14,58) :

Subst. 412,1 mg SiO_2 135,7 mg soit 15,38 % Si
Subst. 299,4 mg SiO_2 99,7 mg soit 15,5 % Si

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	73,72 73,69	% C	10,29 10,42	% H
Calculé	75	% C	10,42	% H

5º) Allyldiméthyl p-xylylsilane ou diméthyl p-xylylsilyl-1 propène-2



Réactifs utilisés :

4 g de magnésium
20,2 g de bromure d'allyle
33,1 g de diméthyl p-xylylchlorosilane
200 cm^3 d'éther anhydre.

Nous avons obtenu 15,9 g d'un liquide incolore, E_8= 105-108º, Rdt = 47 %.

n_D^{21}= 1,5111 $d^{21,5}$= 0,9047 R.M. = 67,56 (calc. 68,09)

Analyse $C_{13}H_{20}Si$ (M = 204)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,08229 g Benzène 7,6872 g Δt = 0º28 soit M = 195,7
Subst. 0,1619 g Benzène 7,6872 g Δt = 0º53 soit M = 203,4

Dosage du silicium (calc. 13,72) :

Subst.	220,9 mg	SiO_2	66,8 mg	soit	14,12 %	Si
Subst.	308,1 mg	SiO_2	93,7 mg	soit	14,20 %	Si
Subst.	209 mg	SiO_2	64,2 mg	soit	14,34 %	Si

Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

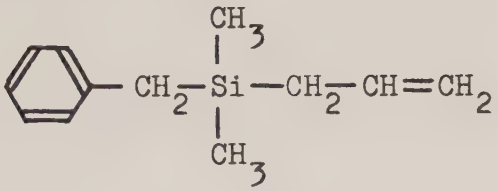
Subst. 185,3 mg H_2 fixé 18,01 cm^3 (calc. 20,35)
soit 0,88 double liaison

Subst. 213 mg H_2 fixé 20,64 cm^3 (calc. 23,39)
soit 0,89 double liaison.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	75,72 75,51 % C	9,90 9,80 % H
Calculé	76,47 % C	9,80 % H

6º) Allylbenzyldiméthylsilane ou benzyldiméthylsilyl-1 propène-2



Réactifs utilisés :

3 g de magnésium
15,2 g de bromure d'allyle
23,1 g de benzyldiméthylchlorosilane
250 cm^3 d'éther anhydre.

Nous avons obtenu 18,5 g d'un liquide incolore, mobile, d'odeur anisée, E_{18}= 105-108º, Rdt = 78 %.

D'autres préparations nous ont conduit à des rendements variant de 65 à 76 %.

n_D^{22}= 1,5110 d^{22}= 0,9028 R.M. = 63,05 (calc. 63,46)

Analyse $C_{12}H_{18}Si$ (M = 190) :

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0702 g Benzène 7,987 g Δt = 0º23 soit M = 195,6
Subst. 0,1484 g Benzène 7,987 g Δt = 0º495 soit M = 192,1

Dosage du silicium (calc. 14,74) :
On opère par digestion sulfurique en présence d'une goutte de mercure.

Subst.	277,5 mg	SiO_2	91,7 mg	soit	15,43 % Si
Subst.	191,6 mg	SiO_2	62,5 mg	soit	15,23 % Si

Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

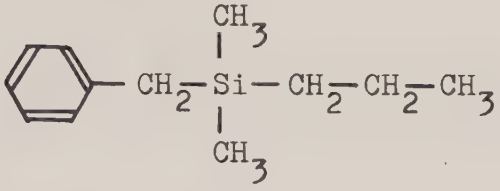
Subst. 168,8 mg H_2 fixé 18,04 cm^3 (calc. 19,9)
soit 0,90 double liaison

Subst. 117 mg H_2 fixé 13,47 cm^3 (calc. 13,79)
soit 0,98 double liaison.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	75,53 74,84 % C	9,31 9,54 % H
Calculé	75,79 % C	9,47 % H

Nous avons hydrogéné sous pression le benzyldiméthylsilyl-1 propène-2 dans le but de préparer le benzyldiméthyl n-propylsilane :



Quantités engagées :

6 g de produit
Ni de 5 g d'alliage de Raney
70 cm^3 de méthanol

Pression 49 atm. Température 69º C. Durée 4 heures.

Nous chassons le méthanol et nous distillons 3,6 g d'un liquide incolore, E_{14}= 99-103º, Rdt = 60 %.

n_D^{26}= 1,4915 d^{26}= 0,8763 R.M. = 63,51 (calc. 63,93)

Analyse $C_{12}H_{20}Si$ (M = 192)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0898 g Benzène 8,6308 g Δt = 0º285 soit M = 186,9
Subst. 0,1273 g Benzène 8,6308 g Δt = 0º40 soit M = 188,8

Dosage du silicium (calc. 14,58) :

Subst. 423,2 mg SiO_2 135,7 mg soit 14,97 % Si
Subst. 347,3 mg SiO_2 112,7 mg soit 15,15 % Si

Le dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation montre la saturation du produit, aucun volume d'hydrogène n'étant fixé.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	73,08 73,28	% C	10,32 10,21	% H
Calculé	75	% C	10,42	% H

Nous avons aussi préparé le benzyldiméthyl n-propylsilane par la méthode de Barbier entre le chlorure de benzyle et le diméthyl n-propylchlorosilane.

Réactifs utilisés :

2 g de magnésium
11,4 g de diméthyl n-propylchlorosilane
10,6 g de chlorure de benzyle
100 cm^3 d'éther anhydre.

Nous avons obtenu 4,2 g d'un liquide incolore E_{22}= 113º-115º avec un rendement de 26 %.

n_D^{20}= 1,4950 d^{20}= 0,8708 R.M. trouvée = 64,3 (calc. 63,93)

Analyse $C_{12}H_{20}Si$ (M = 192)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,1318 g Benzène 10,0513 g Δt = 0º36 soit M = 186,3
Subst. 0,2871 g Benzène 10,0513 g Δt = 0º76 soit M = 192,4

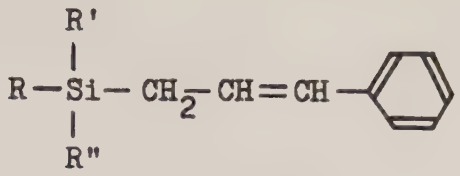
Dosage du silicium (calc. 14,58) :

Subst. 175,2 mg	SiO_2	56,6 mg	soit	15,08	% Si
Subst. 178,1 mg	SiO_2	56,8 mg	soit	14,89	% Si
Subst. 264,3 mg	SiO_2	82,2 mg	soit	14,52	% Si

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	74,54 74,77	% C	10,42 10,52	% H
Calculé	75	% C	10,42	% H

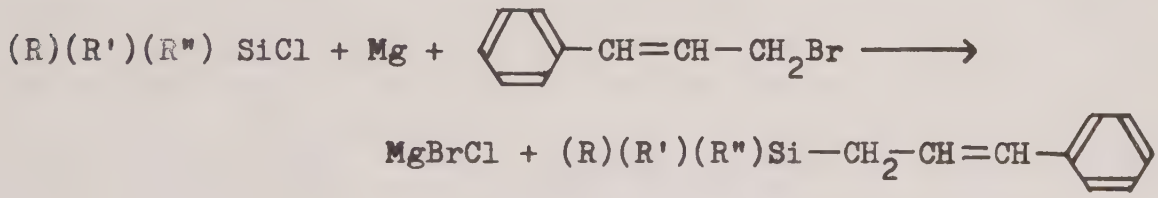
II. SILANES A CHAINE ETHYLENIQUE DU TYPE



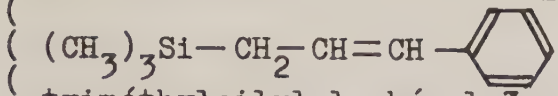
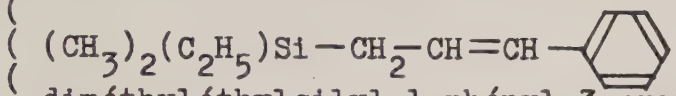
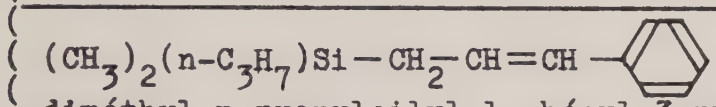
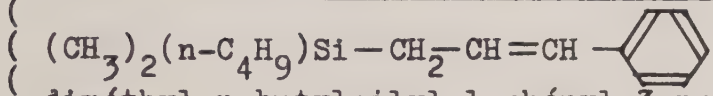
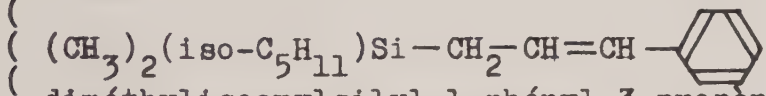
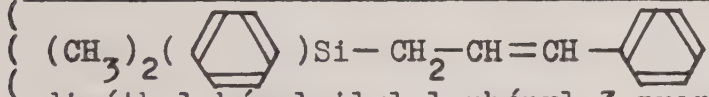
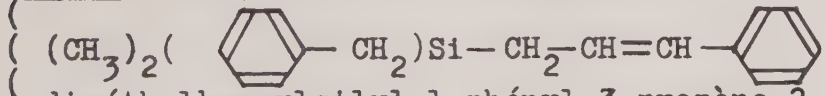
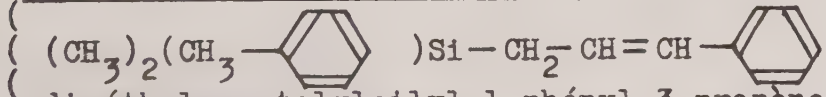
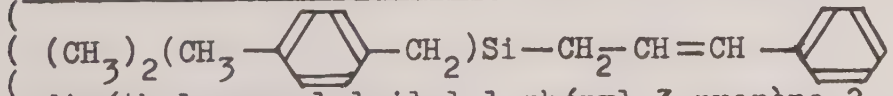
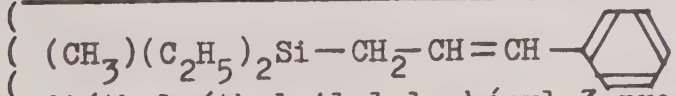
(CINNAMYLSILANES)

A. PARTIE THEORIQUE

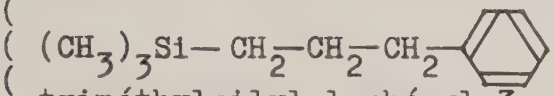
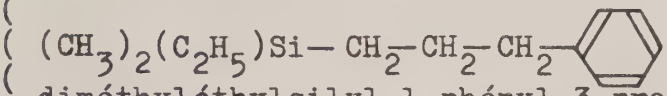
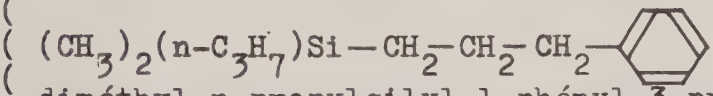
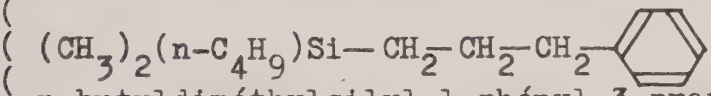
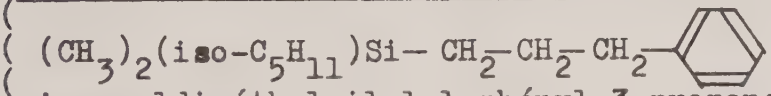
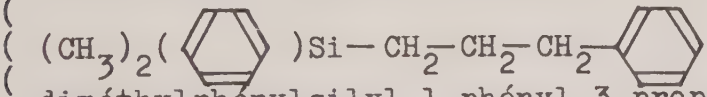
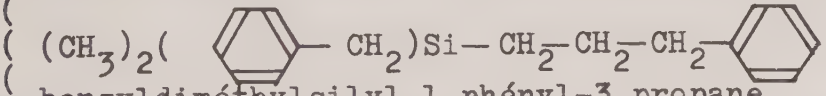
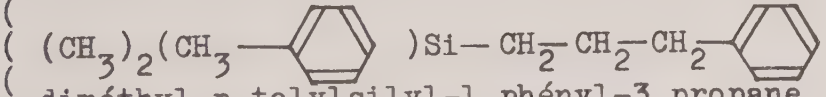
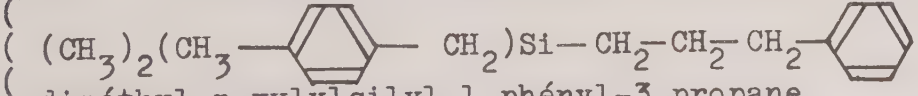
Les composés organosiliciques où la double liaison éthylénique est introduite à l'aide du bromure de cinnamyle sont préparés en utilisant uniquement la réaction de Barbier. Le mélange de bromure de cinnamyle et d'organochlorosilane est additionné lentement au magnésium en suspension dans le tétrahydrofurane anhydre et exempt de peroxyde. Le tétrahydrofurane a été traité selon la méthode de MIRIGNIAC (122). L'agitation doit être énergique et la température du mélange réactionnel doit être maintenue en-dessous de 20º pendant toute la durée de l'addition. Le produit de la réaction est ensuite chauffé à 64-66º pendant une à deux heures puis laissé au repos pendant 48 heures au minimum. L'hydrolyse est effectuée sur de la glace additionnée de chlorure d'ammonium. La réaction qui résume cette préparation s'écrit :



Les trialkylsilyl-1 phényl-3 propène-2 que nous avons préparés sont rassemblés dans le tableau suivant :

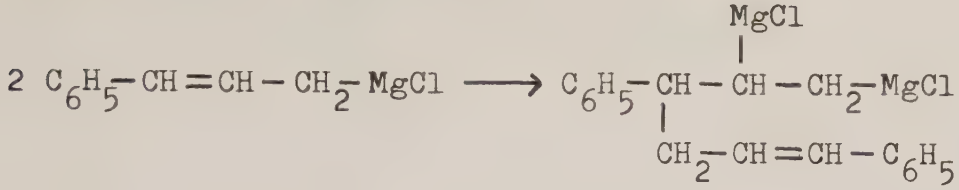
Cinnamylsilanes	Littérature
 triméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2	(121) notre travail
 diméthyléthylsilyl-1 phényl-3 propène-2	notre travail
 diméthyl n-propylsilyl-1 phényl-3 propène-2	notre travail
 diméthyl n-butylsilyl-1 phényl-3 propène-2	(121) notre travail
 diméthylisoamylsilyl-1 phényl-3 propène-2	notre travail
 diméthylphénylsilyl-1 phényl-3 propène-2	(121) notre travail
 diméthylbenzylsilyl-1 phényl-3 propène-2	(121) notre travail
 diméthylparatolylsilyl-1 phényl-3 propène-2	notre travail
 diméthylparaxylylsilyl-1 phényl-3 propène-2	notre travail
 diéthylméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2	notre travail

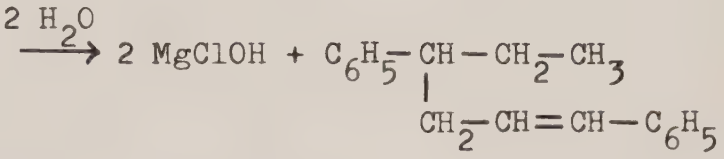
L'hydrogénation de quelques-uns de ces silanes sous pression, dans le méthanol, en présence de nickel de Raney, nous a permis d'obtenir les silanes saturés. Voici les résultats :

Silanes à chaîne saturée	Littérature
 triméthylsilyl-1 phényl-3 propane	(123) (121)
 diméthyléthylsilyl-1 phényl-3 propane	notre travail
 diméthyl n-propylsilyl-1 phényl-3 propane	notre travail
 n-butyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propane	notre travail
 isoamyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propane	notre travail
 diméthylphénylsilyl-1 phényl-3 propane	notre travail
 benzyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propane	notre travail
 diméthyl p-tolylsilyl-1 phényl-3 propane	notre travail
 diméthyl p-xylylsilyl-1 phényl-3 propane	notre travail

B. PARTIE EXPERIMENTALE

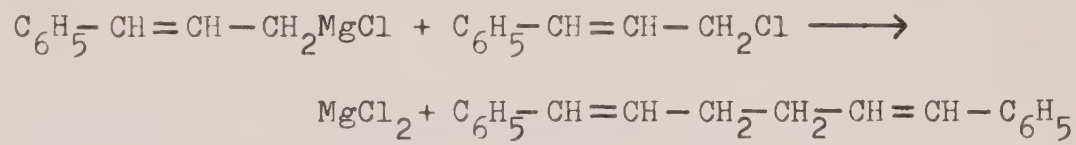
Nous préparons les cinnamylsilanes par réaction de Barbier. Cela n'empêche pas le bromure de cinnamylmagnésium de réagir avec lui-même selon le schéma donné par RUPE et BRAUN (124) (125) pour le chlorure de cinnamylmagnésium





diphényl-1,4 hexène-1

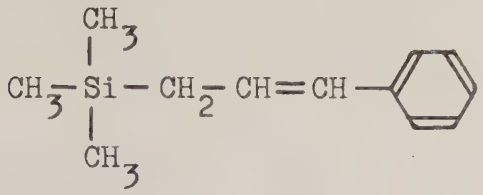
ou de réagir avec le bromure de cinnamyle pour donner du diphényl-1,6 hexadiène-1,5 selon le schéma donné par ces mêmes auteurs



Par rectification du résidu de distillation de divers cinnamylsilanes nous avons isolé un liquide E_{11} = 190-193º ; n_D^{22} = 1,5703 ; d^{22} = 0,9776 [Litt. diphényl-1,4 hexène-1 ; E_{11} = 190º ; n_D^{20} = 1,588 ; d^{20} = 0,9915], et un solide, qui, cristallisé dans l'alcool, fond de 79 à 81º [Litt. diphénylhexadiène E_{11} = 211º ; E_3 = 180º ; F = 81º-82º].

Le liquide que nous avons distillé contient encore 2,55 % de silicium.

1º) Triméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Nous avons préparé ce silane par la réaction de Barbier en utilisant les quantités de réactifs suivantes :

7 g de magnésium
32 g de triméthylchlorosilane
57,5 g de bromure de cinnamyle
350 cm^3 de tétrahydrofurane.

Nous avons obtenu 32,7 g d'un liquide incolore E_{12}= 110-114º avec un rendement de 59 %. Deux autres préparations nous ont conduit à des rendement de 64 et 65 %.

n_D^{22}= 1,5252 ; d^{21}= 0,8841 ; R.M. trouvée = 65,88 (calc. 63,46)

Analyse $C_{12}H_{18}Si$ (M = 190)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0672 g Benzène 10,0020 g Δ t = 0º185 soit M = 185,9
Subst. 0,0967 g Benzène 10,0020 g Δ t = 0º265 soit M = 186,8

Dosage du silicium (calc. 14,74) :

Subst. 352.5 mg SiO_2 111,1 mg soit 14,71 % Si
Subst. 438 mg SiO_2 139,4 mg soit 14,86 % Si
Subst. 327,6 mg SiO_2 103 mg soit 14,68 % Si

Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

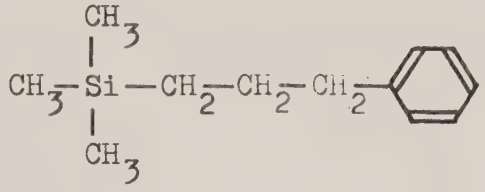
Subst. 172,4 mg H_2 fixé 20,92 cm^3 (calc. 20,32)
soit 1,03 double liaison

Subst. 65,01 mg H_2 fixé 7,85 cm^3 (calc. 7,66)
soit 1,02 double liaison.

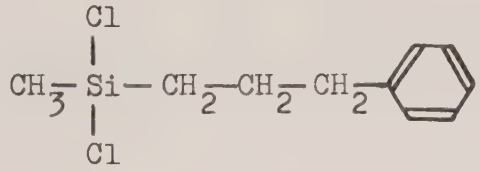
Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	75,83	9,58
	75,79 % C	9,68 % H
	75,79	9,42
Calculé	75,79 % C	9,47 % H

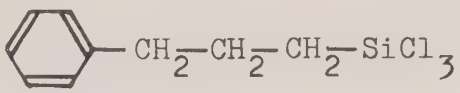
Nous avons hydrogéné sous pression en présence de nickel de Raney et en solution dans le méthanol le triméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dans le but d'isoler le triméthylsilyl-1 phényl-3 propane.



Ce silane est décrit dans la littérature mais a été préparé par une autre voie (123), par réaction du bromure de méthylmagnésium sur le dichlorométhylsilyl-1 phényl-3 propane



et sur le trichlorosilyl-1 phényl-3 propane



Pour effectuer l'hydrogénation nous sommes partis des quantités de réactifs suivantes :

6,2 g de triméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2
Ni de 5 g d'alliage de Raney
70 cm^3 de méthanol.

Pression 35 atm. Température 75º C. Durée 4 heures.

Nous chassons le méthanol et nous distillons 4,6 g d'un liquide incolore E_{23}= 118º5-120º5 avec un rendement de 73 %.
[Litt. E_5= 84º5-85º ; $E_{6,5}$= 78º (123)].
n_D^{23}= 1,4865 ; d^{24}= 0,8592 ; R.M. trouvée = 64,21 (calc. 63,93).

[Litt. n_D^{20}= 1,4864 ; d^{20}= 0,8701
n_D^{20}= 1,4865 ; d^{20}= 0,8664 (123)]

Analyse $C_{12}H_{20}Si$ (M = 192)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0787 g Benzène 8,0005 g Δt = 0º27 soit M = 186,5
Subst. 0,123 g Benzène 8,0005 g Δt = 0º42 soit M = 187,3

Dosage du silicium (calc. 14,58) :

Subst. 306,30 mg SiO_2 95 mg soit 14,48 % Si
Subst. 350,80 mg SiO_2 108,7 mg soit 14,47 % Si

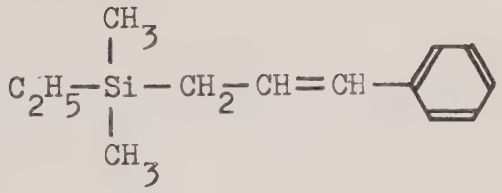
Détermination des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

Le produit est saturé, aucun volume d'hydrogène n'est fixé.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	75,43	10,55
	75,55 % C	10,52 % H
	75,51	10,57
Calculé	75 % C	10,42 % H

2º) <u>Diméthyléthylsilyl-1 phényl-3 propène-2</u>



Réactifs utilisés :

6 g de magnésium
30,6 g de diméthyléthylchlorosilane
49,25 g de bromure de cinnamyle
250 cm^3 de tétrahydrofurane.

Nous avons obtenu 16 g d'un liquide légèrement jaune E_{14}= 132-138º avec un rendement de 47 %. Une autre synthèse nous a conduit à un rendement de 51 %.

n_D^{24}= 1,5151 ; d^{23}= 0,9009 ; R.M. trouvée = 68,29 (calc. 68,09).

Analyse $C_{13}H_{20}Si$ (M = 204)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0669 g Benzène 7,6686 g Δt = 0º225 soit M = 198,5
Subst. 0,1301 g Benzène 7,6686 g Δt = 0º435 soit M = 199,7

Dosage du silicium (calc. 13,72) :

Subst. 240,7 mg SiO_2 72,3 mg soit 14,03 % Si
Subst. 345,8 mg SiO_2 103,7 mg soit 14,00 % Si

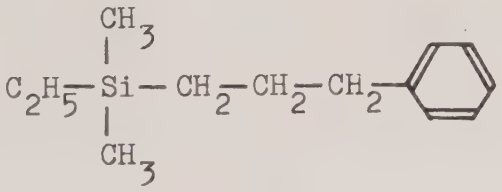
Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

Subst. 384 mg H_2 fixé 38,24 cm^3 (calc. 42,15)
soit 0,91 double liaison
Subst. 323,2 mg H_2 fixé 32,11 cm^3 (calc. 35,49)
soit 0,90 double liaison.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	76,87 76,66 % C	10,21 10,03 % H
Calculé	76,47 % C	9,8 % H

Nous avons hydrogéné sous pression en présence de nickel de Raney et en solution dans le méthanol le diméthyléthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dans le but d'isoler le diméthyléthylsilyl-1 phényl-3 propane



Quantités engagées :

8,6 g de diméthyléthylsilyl-1 phényl-3 propène-2
Ni de 5 g d'alliage de Raney
100 cm^3 de méthanol

Pression 41 atm. Température 45º C. Durée 4 heures.

Nous chassons le méthanol et distillons 4,6 g d'un liquide incolore E_3= 91º5 avec un rendement de 43 %.

n_D^{17}= 1,4905 ; d^{17}= 0,8688 ; R.M. trouvée = 68,61 (calc. 68,56)

Analyse $C_{13}H_{22}Si$ (M = 206)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0698 g Benzène 8,3994 g Δt = 0º21 soit M = 202,6
Subst. 0,1308 g Benzène 8,3994 g Δt = 0º385 soit M = 207,09

Dosage du silicium (calc. 13,59) :

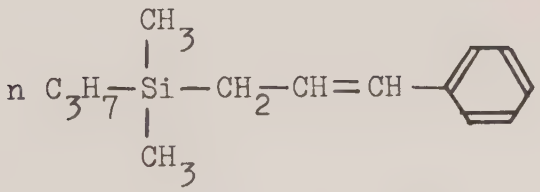
Subst. 357,8 mg SiO_2 103,7 mg soit 13,53 % Si
Subst. 251,7 mg SiO_2 73,2 mg soit 13,58 % Si

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé 73,92 % C 10,52 % H

Calculé 75,72 % C 10,68 % H

3º) Diméthyl n-propylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Réactifs utilisés :

7,2 g de magnésium
58,7 g de bromure de cinnamyle
40,7 g de diméthyl n-propylchlorosilane

Nous avons obtenu 22,9 g d'un liquide faiblement coloré en jaune E_{24}= 151-154º avec un rendement de 35 %. Une deuxième synthèse nous a donné un rendement de 45 %.

n_D^{24}= 1,5121 ; d^{23}= 0,8883 ; R.M. trouvée = 73,65 (calc. 72,72)

Analyse $C_{14}H_{22}Si$ (M = 218)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0795 g Benzène 8,2741 g Δt = 0º23 soit M = 213,9
Subst. 0,1462 g Benzène 8,2741 g Δt = 0º415 soit M = 218

Dosage du silicium (calc. 12,84)

Subst. 167,3 mg SiO_2 47,5 mg soit 13,26 % Si
Subst. 215,3 mg SiO_2 61,5 mg soit 13,34 % Si
Subst. 383,5 mg SiO_2 109,2 mg soit 13,30 % Si

Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

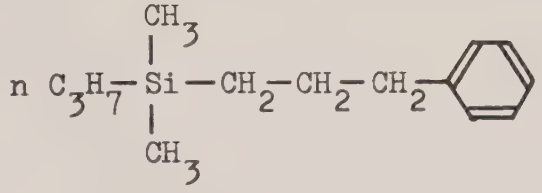
Subst. 239 mg H_2 fixé 24,05 cm^3 (calc. 24,56)
soit 0,98 double liaison

Subst. 288,2 mg H_2 fixé 29,52 cm^3 (calc. 29,57)
soit 0,99 double liaison.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	76,32 76,76 % C	10,25 9,97 % H
Calculé	77,06 % C	10,09 % H

Nous avons hydrogéné sous pression en présence de nickel de Raney et en solution dans le méthanol le diméthyl n-propylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dans le but d'isoler le diméthyl n-propylsilyl-1 phényl-3 propane



Quantités engagées :

9,2 g de diméthyl n-propylsilyl-1 phényl-3 propène-2
Ni de 5 g d'alliage de Raney
100 cm^3 de méthanol

Pression 42,5 atm. Température 62º C. Durée 4 heures.

Nous chassons le méthanol et distillons 5,9 g d'un liquide incolore E_{14}= 132º5-134º5 avec un rendement de 64 %.

n_D^{17}= 1,4871 ; d^{17}= 0,8653 ; R.M. trouvée = 73,15 (calc. 73,19)

Analyse $C_{14}H_{24}Si$ (M = 220)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0778 g	Benzène 8,8955 g	Δt = 0º21	soit M = 213,2
Subst. 0,1616 g	Benzène 8,8955 g	Δt = 0º425	soit M = 218,8

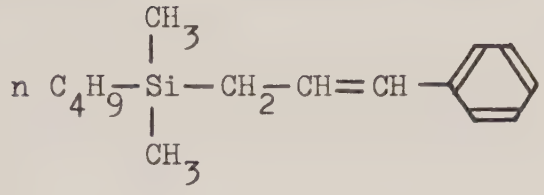
Dosage du silicium (calc. 12,73) :

Subst. 260,5 mg	SiO_2 70,9 mg	soit	12,71 % Si
Subst. 285,9 mg	SiO_2 78,4 mg	soit	12,80 % Si

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	75,97 75,62	% C	10,71 10,84	% H
Calculé	76,36 % C		10,91 % H	

4º) <u>n-butyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2</u>



Réactifs utilisés :

9 g de magnésium
56,5 g de n-butyldiméthylchlorosilane
74 g de bromure de cinnamyle
300 cm^3 de tétrahydrofurane.

Nous avons obtenu 41,2 g d'un produit incolore E_4 = 130-135º avec un rendement de 47 %. Une première synthèse nous avait donné un rendement de 35 %.

n_D^{22} = 1,5202 ; d^{22} = 0,8863 ; R.M. trouvée = 79,60 (calc. 77,35)

Analyse $C_{15}H_{24}Si$ (M = 232)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0736 g Benzène 6,4183 g Δt = 0º26 soit M = 225,8
Subst. 0,1017 g Benzène 6,4183 g Δt = 0º355 soit M = 228,5

Dosage du silicium (calc. 12,07) :

Subst. 211,9 mg SiO_2 55,7 mg soit 12,27 % Si
Subst. 364,7 mg SiO_2 96,1 mg soit 12,31 % Si

Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

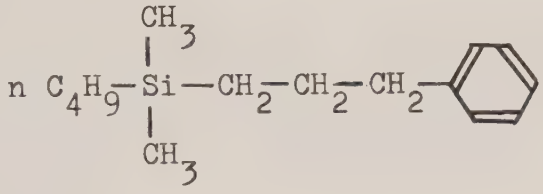
Subst. 219 mg H_2 fixé 21,50 cm^3 (calc. 21,14)
soit 1,02 double liaison

Subst. 175,1 mg H_2 fixé 17,08 cm^3 (calc. 16,91)
soit 1,01 double liaison.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	77,24 77,25	% C	10,35 10,25	% H
Calculé	77,58	% C	10,34	% H

Nous avons hydrogéné sous pression en présence de nickel de Raney et en solution dans le méthanol le n-butyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dans le but d'isoler le n-butyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propane



Quantités engagées :

7,3 g de n-butyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2
Ni de 5 g d'alliage de Raney
100 cm^3 de méthanol.

Pression 25 atm. Température 67º C. Durée 4 heures.

Nous chassons le méthanol et nous distillons 3,2 g d'un liquide incolore E_4= 122º-124º avec un rendement de 43 %.

n_D^{19}= 1,4870 ; d^{19}= 0,8596 ; R.M. trouvée = 78,34 (calc. 77,82)

Analyse $C_{15}H_{26}Si$ (M = 234)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,089 g	Benzène 9,9397 g	Δt = 0º195	soit M = 235,1
Subst. 0,1286 g	Benzène 9,9397 g	Δt = 0º28	soit M = 236,6

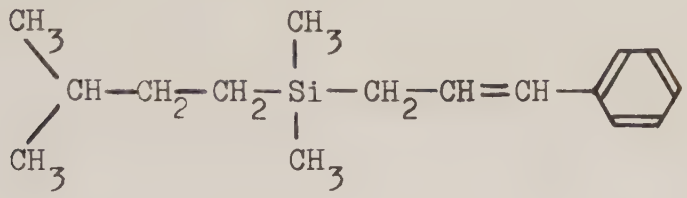
Dosage du silicium (calc. 11,96) :

Subst. 375,6 mg	SiO_2	95,1 mg	soit 11,82	% Si
Subst. 369,1 mg	SiO_2	96,3 mg	soit 12,18	% Si

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	76,09 76,43	% C	10,96 11,26	% H
Calculé	76,92	% C	11,11	% H

5º) Diméthylisoamylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Réactifs utilisés :

4 g de magnésium
27,4 g de diméthylisoamylchlorosilane
32,8 g de bromure d'isoamyle
200 cm^3 de tétrahydrofurane.

Nous obtenons 8,7 g d'un liquide jaune clair E_5= 137-139º avec un rendement de 21 %. Une deuxième synthèse nous a donné un rendement de 50 %.

n_D^{23}= 1,5148 ; d^{22}= 0,8851 ; R.M. trouvée = 83,78 (calc. 81,98)

Analyse $C_{16}H_{26}Si$ (M = 246)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0733 g Benzène 8,0143 g Δt = 0º20 soit M = 234,2
Subst. 0,1157 g Benzène 8,0143 g Δt = 0º31 soit M = 238,4

Dosage du silicium (calc. 11,38) :

Subst. 154,9 mg SiO_2 37,5 mg soit 11,30 % Si
Subst. 240,3 mg SiO_2 58,7 mg soit 11,41 % Si
Subst. 252,8 mg SiO_2 60,6 mg soit 11,19 % Si

Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

Subst. 208,7 mg H_2 fixé 19,38 cm^3 (calc. 19)
soit 1,02 double liaison

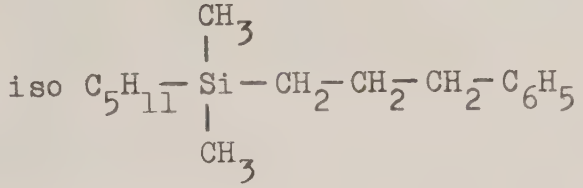
Subst. 112,9 mg H_2 fixé 10,70 cm^3 (calc. 10,28)
soit 1,04 double liaison

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé 76,38 / 76,46 % C 9,87 / 9,78 % H

Calculé 78,04 % C 10,57 % H

Nous avons hydrogéné sous pression en présence de nickel de Raney et en solution dans le méthanol l'isoamyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dans le but d'isoler l'isoamyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propane



Quantités engagées :

7,8 g d'isoamyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2
Ni de 5 g d'alliage de Raney
100 cm^3 de méthanol.

Pression 45 atm. Température 63º C. Durée 4 heures.

Nous chassons le méthanol et nous distillons 4,5 g d'un liquide incolore E_5= 130-133º avec un rendement de 57 %.

n_D^{17}= 1,4828 ; d^{17}= 0,8643 ; R.M. trouvée = 81,92 (calc. 82,45)

Analyse $C_{16}H_{28}Si$ (M = 248)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0827 g Benzène 9,6586 g Δt = 0º18 soit M = 243,5
Subst. 0,1228 g Benzène 9,6586 g Δt = 0º305 soit M = 252,5

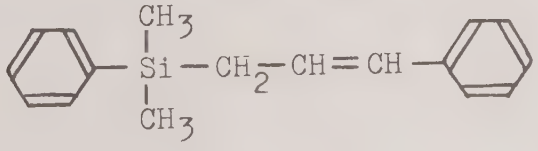
Dosage du silicium (calc. 11,29) :

Subst. 365,2 mg SiO_2 92,1 mg soit 11,78 % Si
Subst. 373,5 mg SiO_2 93,5 mg soit 11,69 % Si

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	75,76 76,14	% C	11,11 11,35	% H
Calculé	77,42	% C	11,29	% H

6º) <u>Diméthylphénylsilyl-1 phényl-3 propène-2</u>



Réactifs utilisés :

6 g de magnésium
43,3 g de bromure de cinnamyle
42,7 g de diméthylphénylchlorosilane
250 cm^3 de tétrahydrofurane.

Nous avons obtenu 39,9 g d'un liquide légèrement jaune clair E_{10}= 180º-184º avec un rendement de 63 %.

Une autre synthèse nous a conduit à un rendement de 56 % et à noter $E_{7,5}$= 174º-177º.

n_D^{21}= 1,5781 ; d^{21}= 0,9742 ; R.M. trouvée = 85,85 (calc. 83,28)

Analyse $C_{17}H_{20}Si$ (M = 252)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,1046 g Benzène 8,5314 g Δt = 0º26 soit M = 241,4
Subst. 0,1796 g Benzène 8,5314 g Δt = 0º445 soit M = 242,2

Dosage du silicium (calc. 11,11) :

Subst. 451,9 mg SiO_2 101,6 mg soit 10,5 % Si
Subst. 375,9 mg SiO_2 84 mg soit 10,43 % Si
Subst. 367,7 mg SiO_2 90,3 mg soit 11,47 % Si

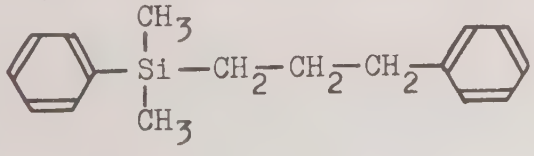
Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

Subst. 138,7 mg H_2 fixé 12,93 cm^3 (calc. 12,33)
soit 1,05 double liaison
Subst. 156,8 mg H_2 fixé 14,29 cm^3 (calc. 13,94)
soit 1,02 double liaison.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	80,88 / 81,08 % C	7,93 / 7,99 % H
Calculé	80,95 % C	7,94 % H

Nous avons hydrogéné sous pression le diméthylphénylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dans le but de préparer le diméthylphénylsilyl-1 phényl-3 propane.



Quantités engagées :

8,3 g de diméthylphénylsilyl-1 phényl-3 propène-2
Ni de 5 g d'alliage de Raney
70 cm^3 de méthanol.

Pression 56 atm. Température 73º C. Durée 3 heures.

Nous chassons le méthanol et distillons 6,6 g d'un liquide incolore E_3= 152º-156º avec un rendement de 79 %.

n_D^{21}= 1,5417 ; d^{22}= 0,9533 ; R.M. trouvée = 83,81 (calc. 83,75)

Analyse $C_{17}H_{22}Si$ (M = 254)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0955 g Benzène 7,7971 g Δt = 0º25 soit M = 250,8
Subst. 0,2306 g Benzène 7,7971 g Δt = 0º605 soit M = 250,3

Dosage du silicium (calc. 11,02) :

Subst. 455,7 mg SiO_2 98,6 mg soit 10,32 % Si
Subst. 400,8 mg SiO_2 87,5 mg soit 10,19 % Si

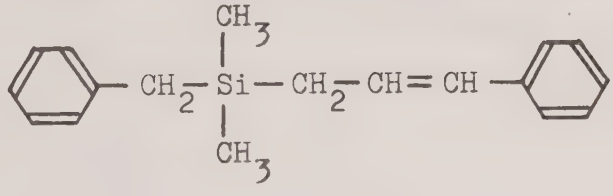
Détermination des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

Le produit est saturé, aucun volume d'hydrogène n'est fixé.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	81,33 81,33 % C	8,22 8,19 % H
Calculé	80,31 % C	8,66 % H

7º) <u>Benzyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2</u>



Réactifs utilisés :

6 g de magnésium
46,2 g de benzyldiméthylchlorosilane
49,3 g de bromure de cinnamyle
400 cm^3 de tétrahydrofurane.

Nous avons obtenu 33,2 g d'un liquide incolore avec un rendement de 50 %. Une autre préparation nous a conduit à un rendement de 65 %.

n_D^{22} = 1,5746 ; d^{21} = 0,9710 ; R.M. trouvée = 90,48 (calc. 87,85).

Analyse $C_{18}H_{22}Si$ (M = 266)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0511 g Benzène 7,6699 g Δt = 0º13 soit M = 262,5
Subst. 0,1149 g Benzène 7,6699 g Δt = 0º29 soit M = 264,4

Dosage du silicium (calc. 10,52) :

Subst. 279,4 mg SiO_2 58,8 mg soit 9,83 % Si
Subst. 440 mg SiO_2 90,6 mg soit 9,61 % Si

Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

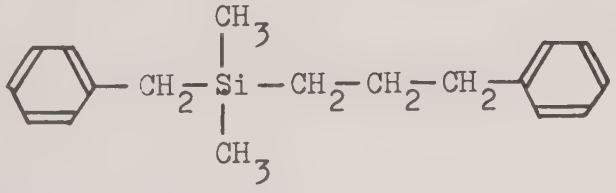
Subst. 270,9 mg H_2 fixé 24,10 cm^3 (calc. 22,81)
soit 1,06 double liaison

Subst. 190,6 mg H_2 fixé 17,20 cm^3 (calc. 16,05)
soit 1,07 double liaison

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	82,20 81,88 % C	8,32 8,10 % H
Calculé	81,2 % C	8,27 % H

Nous avons hydrogéné sous pression en présence de nickel de Raney et en solution dans le méthanol le benzyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dans le but d'isoler le benzyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propane



Quantités engagées :

7,6 g de benzyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2
Ni de 5 g d'alliage de Raney
100 cm^3 de méthanol

Pression 52 atm. Température 75º C. Durée 4 heures.

Nous chassons le méthanol et nous distillons 5,1 g d'un liquide incolore E_5= 160-163º avec un rendement de 66 %.

n_D^{20} = 1,5389 ; d^{20} = 0,9447 ; R.M. trouvée = 88,86 (calc. 88,32)

Analyse $C_{18}H_{24}Si$ (M = 268)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,1147 g Benzène 8,8357 g Δt = 0º255 soit M = 260,6
Subst. 0,3449 g Benzène 8,8357 g Δt = 0º765 soit M = 261,2

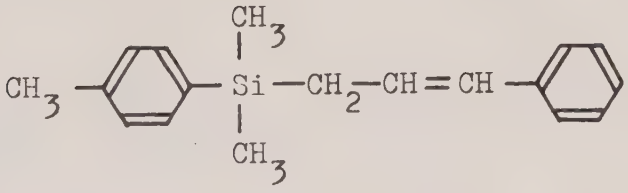
Dosage du silicium (calc. 10,08) :

Subst. 376,7 mg SiO_2 75,5 mg soit 9,37 % Si
Subst. 230,8 mg SiO_2 46,5 mg soit 9,41 % Si

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	81,40 81,79 % C	9,40 9,41 % H
Calculé	80,59 % C	10,44 % H

8º) Diméthyl p-tolylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Réactifs utilisés :

6 g de magnésium
46,1 g de diméthyl p-tolylchlorosilane
49,3 g de bromure de cinnamyle
250 cm^3 de tétrahydrofurane.

On obtient 12,6 g d'un liquide légèrement jaune E_2= 151º-154º avec un rendement de 19 %.

n_D^{22} = 1,5589 ; d^{23} = 0,9778 ; R.M. trouvée = 87,82 (calc. 87,91)

Analyse $C_{18}H_{22}Si$ (M = 266)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0951 g Benzène 9,207 g Δt = 0º20 soit M = 264,4
Subst. 0,1378 g Benzène 9,207 g Δt = 0º29 soit M = 264,3

Dosage du silicium (calc. 10,41) :

Subst.	326,7 mg	SiO_2	70,5 mg	soit	10,08 % Si
Subst.	296,6 mg	SiO_2	66,1 mg	soit	10,41 % Si
Subst.	256 mg	SiO_2	55 mg	soit	10,03 % Si

Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

Subst. 323,5 mg — H_2 fixé 27 cm^3 (calc. 27,24)
soit 0,99 double liaison

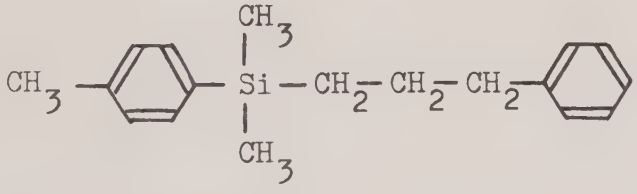
Subst. 225,4 mg — H_2 fixé 19,06 cm^3 (calc. 18,98)
soit 1 double liaison

Subst. 168,1 mg — H_2 fixé 14,02 cm^3 (calc. 14,15)
soit 0,99 double liaison.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	79,63 79,73 % C	8,14 8,33 % H
Calculé	81,2 % C	8,27 % H

Nous avons hydrogéné sous pression en présence de nickel de Raney et en solution dans le méthanol le diméthyl p-tolylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dans le but d'isoler le diméthyl p-tolylsilyl-1 phényl-3 propane



Quantités engagées :

9,9 g de diméthyl p-tolylsilyl-1 phényl-3 propène-2
Ni de 5 g d'alliage de Raney
100 cm^3 de méthanol

Pression 49 atm. Température 59º C. Durée 4 heures.

Nous chassons le méthanol et nous distillons 6,2 g d'un liquide incolore $E_{1,5}$ = 140-143º avec un rendement de 62 %.

n_D^{17} = 1,5418 ; d^{17} = 0,9504 ; R.M. trouvée = 88,72 (calc. 88,38)

Analyse $C_{18}H_{24}Si$ (M = 268)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,1122 g Benzène 8,6476 g Δ t = 0º245 soit M = 271,1
Subst. 0,1664 g Benzène 8,6476 g Δ t = 0º365 soit M = 269,9

Dosage du silicium (calc. 10,45) :

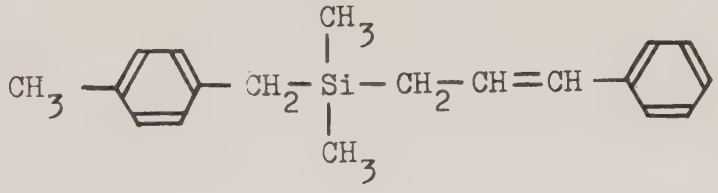
Subst. 395,9 mg SiO_2 87,2 mg soit 10,29 % Si
Subst. 360,2 mg SiO_2 79,4 mg soit 10,29 % Si

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé 81,12 % C 9,07 % H

Calculé 80,59 % C 8,92 % H

9º) Diméthyl p-xylylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Réactifs utilisés :

3 g de magnésium
24,8 g de diméthyl p-xylylchlorosilane
24,6 g de bromure de cinnamyle
200 cm^3 de tétrahydrofurane.

Nous avons obtenu 24,5 g d'un liquide incolore assez visqueux à reflet fluorescent E_3= 167º-169º avec un rendement de 70 %. Une deuxième distillation nous a permis de noter $E_{1,5}$= 153º-156º.

n_D^{23}= 1,5577 ; d^{24}= 0,9688 ; R.M. trouvée = 93,13 (calc. 92,48)

Analyse $C_{19}H_{24}Si$ (M = 280)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,2057 g Benzène 9,1216 g Δ t = 0º425 soit M = 271,7
Subst. 0,2496 g Benzène 9,1216 g Δ t = 0º515 soit M = 272

Dosage du silicium (calc. 10) :

Subst. 203,5 mg SiO_2 48 mg soit 10,32 % Si
Subst. 363,2 mg SiO_2 81 mg soit 10,42 % Si

Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

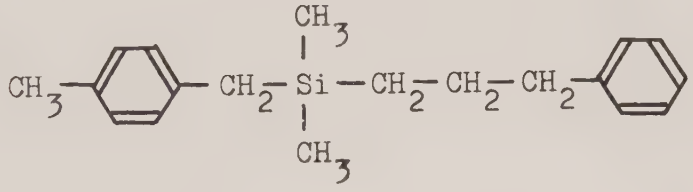
Subst. 144,1 mg H_2 fixé 10,32 cm^3 (calc. 11,53)
soit 0,89 double liaison

Subst. 169,3 mg H_2 fixé 11,9 cm^3 (calc. 13,54)
soit 0,88 double liaison

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	78,97 79,01 % C	8,48 8,51 % H
Calculé	81,43 % C	8,57 % H

Nous avons hydrogéné sous pression en présence de nickel de Raney et en solution dans le méthanol le diméthyl p-xylylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dans le but d'isoler le diméthyl p-xylylsilyl-1 phényl-3 propane



Quantités engagées :

9,5 g de diméthyl p-xylylsilyl-1 phényl-3 propène-2
Ni de 5 g d'alliage de Raney
100 cm^3 de méthanol.

Pression 49 atm. Température 50º C. Durée 4 heures.

Nous chassons le méthanol et nous distillons 5,5 g d'un liquide incolore E_2= 160º-162º avec un rendement de 57 %.

n_D^{17}= 1,538 ; d^{17}= 0,951 ; R.M. trouvée = 92,75 (calc. 92,95)

Analyse $C_{19}H_{26}Si$ (M = 282)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0894 g	Benzène 7,9233 g	Δt = 0º205	soit M = 281,8
Subst. 0,1276 g	Benzène 7,9233 g	Δt = 0º29	soit M = 284,3

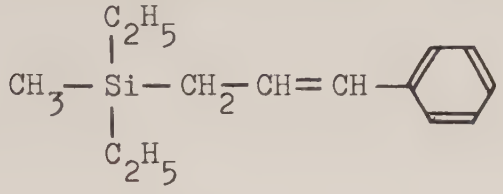
Dosage du silicium (calc. 9,93) :

Subst. 342 mg	SiO_2 70,7 mg	soit 9,65 % Si
Subst. 163,5 mg	SiO_2 34,3 mg	soit 9,80 % Si

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	80,06 79,97	% C	9,46 9,29	% H
Calculé	80,85	% C	9,22	% H

10º) Diéthylméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Réactifs utilisés :

10,5 g de magnésium
59,2 g de diéthylméthylchlorosilane
86,2 g de bromure de cinnamyle
300 cm^3 de tétrahydrofurane.

On obtient 12,6 g d'un liquide incolore E_3= 135º-137º avec un rendement de 13 %.

n_D^{19}= 1,5250 ; d^{19}= 0,8991 ; R.M. trouvée = 74,3 (calc. 72,72)

Analyse $C_{14}H_{22}Si$ (M = 218)

Détermination de la masse molaire :

Subst. 0,0921 g	Benzène 8,0217 g	Δt = 0º265	soit M = 221,8
Subst. 0,2229 g	Benzène 8,0217 g	Δt = 0º625	soit M = 227,6

Dosage du silicium (calc. 12,84) :

Subst.	255,1 mg	SiO_2 72,8 mg	soit	13,33	% Si
Subst.	273,1 mg	SiO_2 78,7 mg	soit	13,46	% Si
Subst.	405,4 mg	SiO_2 108,6 mg	soit	12,51	% Si
Subst.	343,7 mg	SiO_2 98,9 mg	soit	13,43	% Si

Dosage des doubles liaisons par semimicrohydrogénation :

Subst. 190,1 mg H_2 fixé 19,13 cm^3 (calc. 19,53)
soit 0,98 double liaison

Subst. 225,5 mg H_2 fixé 22,5 cm^3 (calc. 23,17)
soit 0,97 double liaison

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	74,50 74,82	% C	10,08 10	% H
Calculé	77,06	% C	10,09	% H

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

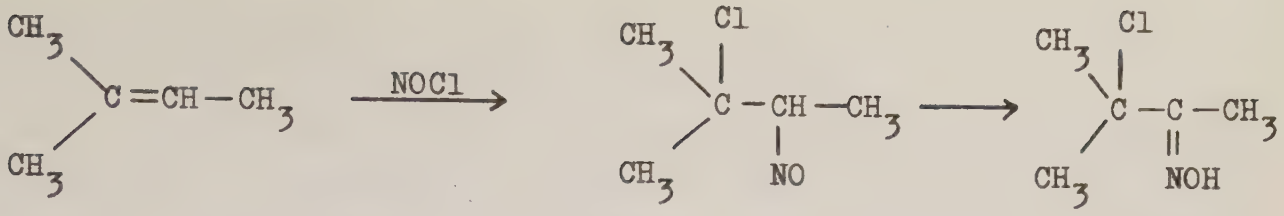
ETUDE THEORIQUE DE L'ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR UNE DOUBLE LIAISON ETHYLENIQUE

La synthèse des nitrosochlorures par addition du chlorure de nitrosyle à une double liaison éthylénique a été réalisée par de nombreux chercheurs (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19), et surtout par M. PERROT et ses élèves (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) en série aromatique.

Les auteurs ont utilisé du chlorure de nitrosyle préparé à l'avance, qu'ils ont distillé dans une solution chloroformique du composé éthylénique ou bien ils l'ont préparé in situ par action de l'acide chlorhydrique concentré sur le nitrite d'amyle en solution acétique. La première méthode est celle de TILDEN (13), qu'a adopté M. PERROT car elle présente l'avantage de ne pas introduire de substances étrangères.

Des réactions secondaires pouvant avoir lieu, il est nécessaire d'opérer à basse température ; en effet, des chlorurations, des oxydations, des nitrosations et des nitrations peuvent se produire (20) (126) (127). De plus, l'instabilité des nitrosochlorures à la température ordinaire, en présence de solvant incite à en faire la synthèse à une température assez basse, compatible cependant avec une vitesse de réaction suffisante. Cette instabilité se manifeste par un dégagement de chlorure d'hydrogène que l'on observe même à 0º pour certains nitrosochlorures et par le fait qu'ils ne présentent pas de point de fusion net.

Dans la molécule des nitrosochlorures, l'existence des groupements nitroso ou oximino a préoccupé de nombreux chercheurs. TILDEN (13) considérait les nitrosochlorures comme des oximes ; SCHMIDT (128) et d'autres chercheurs (129) admettaient la présence de composés nitrosés bimoléculaires capables de se dédoubler et de s'isomériser en oximes. BECKHAM (130) et DE LA MARE (131) proposent que le monomère, intermédiairement formé, subit rapidement un changement prototropique pour donner l'oxime ; ainsi dans le cas du triméthyléthylène, nous aurions :



L'hypothèse de formation d'un mélange de dimères et d'oximes semble être confirmée par les mesures cryoscopiques, le rapport des masses molaires étant souvent compris entre 1 et 2.

Il est parfois possible de mettre en évidence le groupement nitroso par la réaction de LIEBERMANN (132) ou le groupement oximino par l'essai de BAMBERGER (133). Quelques nitrosochlorures donnent les deux réactions, ce qui ne démontre pas qu'ils soient formés du mélange d'un composé nitrosé bimoléculaire et d'une oxime. En effet, OGLOBLINE(134) a montré que le chauffage du dimère donnait naissance à l'oxime chlorée. De même ZEFIROV (135) a converti un dimère en chloroxime en le chauffant dans une solution d'acide chlorhydrique dans l'acétone. La réaction de BAMBERGER étant effectuée par chauffage du nitrosochlorure avec de l'acide chlorhydrique concentré, on peut envisager alors une conversion du dimère en oxime. Cette réaction ne peut donc pas prouver d'une façon certaine l'existence du groupement oximino.

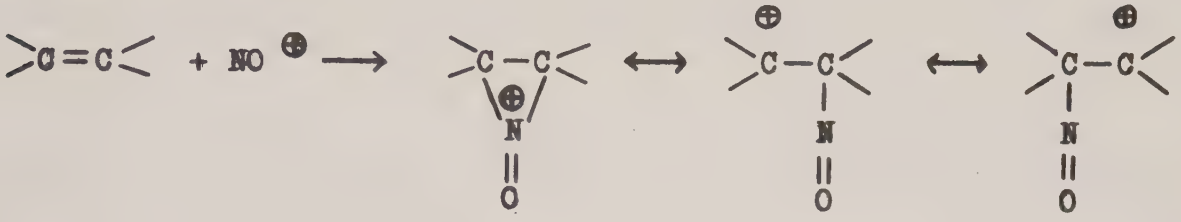
La méthode plus moderne d'investigation est certainement l'étude des spectres ultraviolets et infrarouges. En étudiant le spectre électronique du nitrosochlorure de l'isobutylène, PRILL (136) a en effet décelé la présence du groupement nitroso. ZEFIROV (135) identifie aussi ce même groupement d'un autre composé nitrosé par l'étude de son spectre visible. Les spectres infrarouges ont été aussi utilisés, notamment pour mettre en évidence le groupement oximino dans les oximes chlorées (135) (137). Cette méthode d'analyse présente beaucoup d'intérêt et son utilisation à l'étude de la constitution des nitrosochlorures devrait donner de très précieux renseignements.

En ce qui concerne le mécanisme d'addition du chlorure de nitrosyle aux composés éthyléniques, la littérature ne fournit que quelques indications. HOLBEIN (21) a montré que l'atome de chlore se fixe sur le carbone le plus substitué en accord avec la règle de Markovnikov. INGOLD (138) signale que cette addition se fait selon le même processus que celle du chlorure d'hydrogène ou du chlorure d'iode. Mme DOUCET-BAUDRY (25) a prouvé que, lorsque la règle de Markovnikov ne peut pas être appliquée (cas où les deux atomes de carbone de la double liaison possèdent le même nombre

d'atomes d'hydrogène), l'atome de chlore se fixe sur le carbone où la densité électronique est la plus faible.

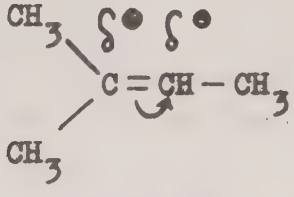
Tout ceci suppose que le chlorure de nitrosyle est dissocié suivant le schéma $NOCl \rightleftharpoons NO^{\oplus} + Cl^{\ominus}$. Les recherches de MISATSUNE (139), BURG (140) et LEWIS (141) confirment cette hypothèse, la concentration en anion chlorure et par conséquent en cation nitrosonium ayant été trouvée égale à 10^{-8} ion g/l à 18° (141).

L'addition du chlorure de nitrosyle à une double liaison peut être considérée comme une réaction d'addition électrophile ; elle commence par une attaque de la double liaison par la particule électrophile $NO^{\oplus}$ avec formation d'un ion nitrosonium cyclique stable intermédiaire (142) qui doit s'ouvrir pour donner un carbocation :

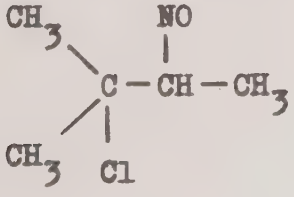


puis se termine par une attaque de la particule nucléophile $Cl^{\ominus}$ pour donner le nitrosochlorure.

Le sens de l'addition peut être donné par la règle de Markovnikov ou par la connaissance de la polarisation de la double liaison. Celle-ci peut être déterminée en examinant l'environnement de cette double liaison. Dans le cas du triméthyléthylène par exemple, l'effet inductif répulsif des groupements méthyles nous incite à penser que la double liaison sera polarisée de la façon suivante :



Le chlorure de nitrosyle se fixera en donnant naissance au composé



Seule cette formule est compatible avec la formation d'une oxime dont la structure a été confirmée par CABUT (23). Elle est, de plus, en accord avec la règle de Markovnikow.

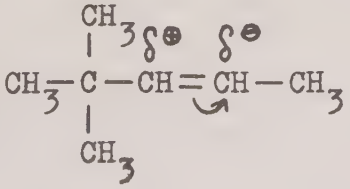
Cependant, l'addition ne se fait pas toujours que dans un sens et un cas bien précis nous est fourni par OGLOBLINE (143) concernant l'action du chlorure de nitrosyle sur le pentène-2. L'auteur pense que les produits de la réaction sont le chloro-2 nitroso-3 pentane et le chloro-3 nitroso-2 pentane, tous deux partiellement dimérisés et partiellement sous forme d'oximes :

$$C_2H_5-CHCl-C(=NOH)CH_3 \longleftarrow C_2H_5-CHCl-CHNO-CH_3 \rightleftharpoons \left[C_2H_5-CHCl-CHNO-CH_3\right]_2$$

$$C_2H_5-C(=NOH)-CHCl-CH_3 \longleftarrow C_2H_5-CHNO-CHCl-CH_3 \rightleftharpoons \left[C_2H_5-CHNO-CHCl-CH_3\right]_2$$

Afin d'évaluer le rapport des deux composés d'addition formés, l'auteur a hydrolysé le produit de la réaction principale constitué par le mélange des deux oximes chlorées, par action de l'acide chlorhydrique. Les chlorocétones obtenues ont été identifiées et déterminées quantitativement par spectroscopie infrarouge. Le produit était constitué de 40 % de chloro-2 nitroso-3 pentane et de 60 % de chloro-3 nitroso-2 pentane. L'atome de chlore se fixe surtout sur le carbone voisin du groupement éthyle en accord avec le fait que l'effet inductif répulsif de ce groupement est un peu plus grand que celui du groupement méthyle. Toutefois, l'addition inverse est loin d'être à négliger.

Le même auteur a aussi étudier l'action du chlorure de nitrosyle sur le diméthyl-2-2 pentène-3 et trouvé que dans ce cas l'addition fournit 90 % de diméthyl-2-2 chloro-3 nitroso-4 pentane et seulement 10 % de diméthyl-2-2 chloro-4 nitroso-3 pentane (137). L'effet inductif répulsif du groupement butyle tertiaire est beaucoup plus grand que celui du groupement méthyle, ce qui explique que l'addition principale se fasse sur la double liaison polarisée de la façon suivante :



Les nitrosochlorures sont en général caractérisés par une

assez grand labilité de leur atome de chlore qu'il est possible d'enlever quantitativement par action d'amines telles que la pipéridine ou la cyclohexylamine avec comme résultat la formation de nitrolamines. Cette réaction, dans certains cas, ne conduit qu'à une simple déshydrochloruration.

Signalée par TONNIES (144) puis essayée sans succès par SCHMIDT (128), la réduction des nitrosochlorures en amines ne fut entreprise qu'à partir de 1949 par M. PERROT et ses élèves, HOLBEIN (21), WODEY (22), CABUT (23), CALVEZ (24) et Mme DOUCET (25). Deux méthodes ont été utilisées : l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney, dans le méthanol et la réduction par le tétrahydruroaluminate de lithium. Le comportement du nitrosochlorure à l'hydrogénation catalytique se traduit par l'hydrogénolyse de l'atome de chlore et la réduction des groupements nitroso ou oximino. D'autres réactions, dues à l'instabilité des nitrosochlorures à la chaleur et en présence de solvant, se produisent simultanément en donnant naissance à des produits non salins et en abaissant considérablement le rendement en amine. Certains nitrosochlorures peuvent être réduits à la pression et à la température ordinaires mais en général, il faut opérer sous pression et à une température plus élevée.

L'emploi du tétrahydruroaluminate de lithium conduit à des résultats semblables ; le solvant utilisé est soit l'éther anhydre, soit le tétrahydrofurane, soit un mélange d'éther et de benzène, selon la solubilité du nitrosochlorure dans ces solvants.

La seconde partie de notre travail nous ayant conduit à l'obtention de composés organosiliciques non saturés, nous avons préparé et étudié leurs nitrosochlorures, en mettant à profit les résultats obtenus par les auteurs précédemment cités.

En chimie organosilicique, nous n'avons connaissance que du travail de ANDRIANOV, SIDOROV et KHANANASHVILI (27). Ces auteurs font réagir le chlorure de nitrosyle sur le vinyl-3 heptaméthyltrisiloxane $[(CH_3)_3\ Si\ O]_2\ (CH_3)\ Si-CH=CH_2$ et obtiennent un dérivé chloronitré répondant à la formule $[(CH_3)_3\ SiO]_2\ (CH_3)Si-CHCl-CH_2NO_2$; ils pensent que le nitrosochlorure instable est oxydé par le chlorure de nitrosyle.

L'action du chlorure de nitrosyle sur les silanes non saturés nous a conduit à des résultats très différents selon la constitution des composés organosiliciques.

Pour les silanes $(R)(R')(R")Si-CH_2-CH=CH_2$, nous n'obtenons le nitrosochlorure que pour deux d'entre eux, un autre ne nous

conduisant qu'à une huile verte. Les nitrosochlorures obtenus ont des stabilités très différentes selon la nature des groupements R, R', R" du radical trialkylsilyle. Si le nitrosochlorure de l'allylbenzyldiméthylsilane est apparemment assez stable, celui de l'allyldiméthylparatolylsilane se décompose très rapidement même maintenu au froid.

Les silanes $(R)(R')(R")Si-CH_2-CH=CH-C_6H_5$ nous ont donné assez facilement les nitrosochlorures avec un bon rendement sauf le diméthylparaxylylsilyl-1 phényl-3 propène-2. Les nitrosochlorures de cette série sont assez stables.

CHAPITRE DEUXIEME

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LES ALLYLSILANES DU TYPE

$$(R)(R')(R'')\ Si-CH_2-CH=CH_2$$

A. PARTIE THEORIQUE

ANDRIANOV, SIDOROV et KHANANASHVILI (27), en faisant réagir le chlorure de nitrosyle sur l'allylpentaméthyldisiloxane $CH_2=CH-CH_2-Si(CH_3)_2\left[O-Si(CH_3)_3\right]$ à - 40°, n'obtiennent qu'un goudron qu'ils n'ont pas analysé.

Dans cette série, nous avons pu préparer les nitroso-chlorures du benzyldiméthylsilyl-1 propène-2 et du paratolyldiméthyl-silyl-1 propène-2. Le n-butyldiméthylsilyl-1 propène-2 donne une réaction très rapide à - 60°, le chlorure de nitrosyle disparaissant immédiatement dès qu'il entre en contact avec le silane mais ne nous a fourni aucun produit solide.

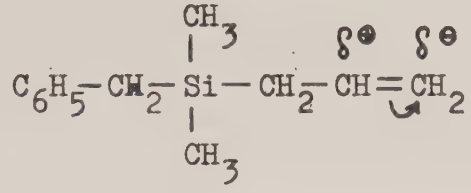
En ce qui concerne le sens de l'addition, nous pouvons le déterminer de différentes manières:

1) Les deux atomes de carbone de la double liaison étant inégalement substitués, nous pouvons appliquer la règle de Markovnikov et attribuer au nitrosochlorure la formule suivante :

$$(R)(R')(R'')Si-CH_2-\underset{\displaystyle NO}{\overset{\displaystyle Cl}{CH}}-CH_2$$

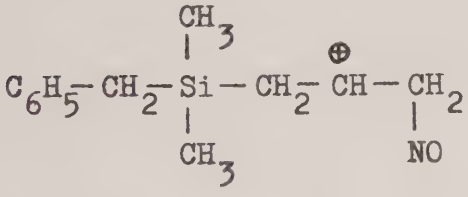
2) Nous pouvons connaître la répartition des charges sur les atomes de carbone de la double liaison. Le groupement trialkyl-silyle ainsi que le groupement benzyldiméthylsilyle possèdent un

effet inductif répulsif (145) (146) ; dans le cas du benzyldiméthylsilyl-1 propène-2 par exemple, nous pouvons penser que la polarisation de la double liaison sera représentée de la façon suivante :

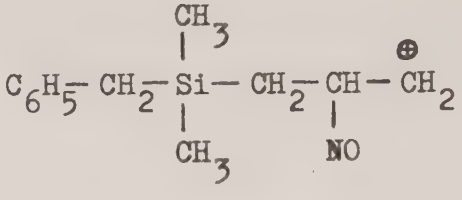


les électrons étant repoussés sur le carbone terminal. Le nitrosochlorure aura aussi dans ce cas la structure proposée précédemment.

3) Nous pouvons aussi prendre en considération les carbocations possibles formés par l'attaque de la double liaison par la particule électrophile $NO^{\oplus}$:

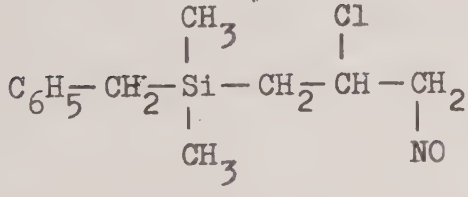


(1)

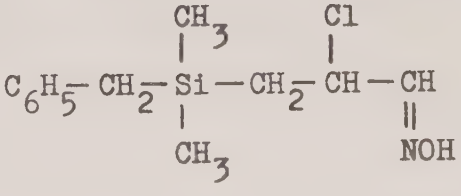


(2)

Or, le carbocation secondaire (1) étant plus stable que le carbocation primaire (2) se formera de préférence en donnant naissance ensuite au nitrosochlorure



ou



L'atome de chlore se fixe donc sur l'atome de carbone le moins hydrogéné en accord avec la règle de Markovnikov.

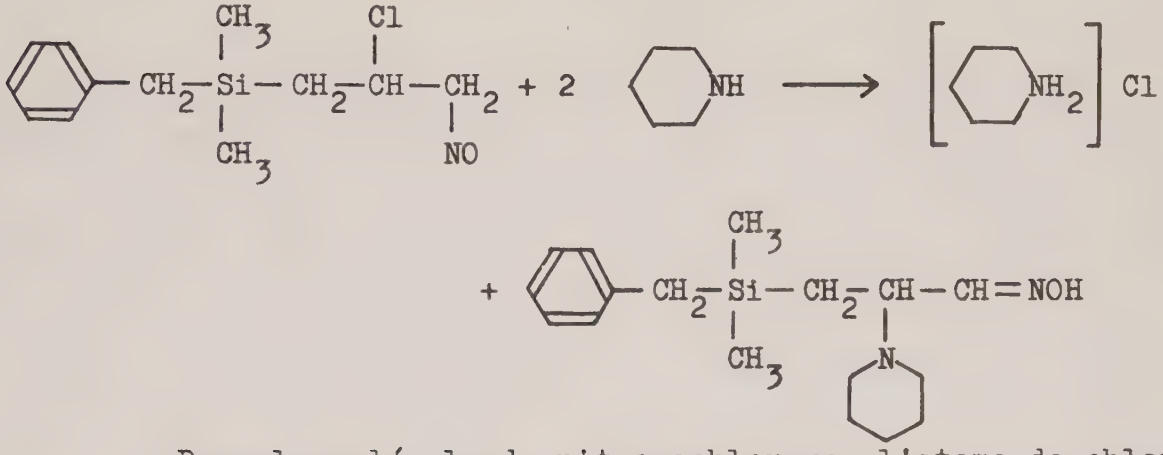
Le nitrosochlorure du benzyldiméthylsilyl-1 propène-2 a été préparé en opérant vers - 60º, avec un bon rendement. C'est un solide cristallisé incolore se décomposant au voisinage de la fusion (85º C) en donnant naissance à un liquide brun rouge émettant un vif

dégagement gazeux. Il est relativement stable et se conserve bien lorsqu'on le maintient au froid.

Par contre, le nitrosochlorure du diméthylparatolylsilyl-1 propène-2 est obtenu avec un faible rendement et il est particulièrement instable.

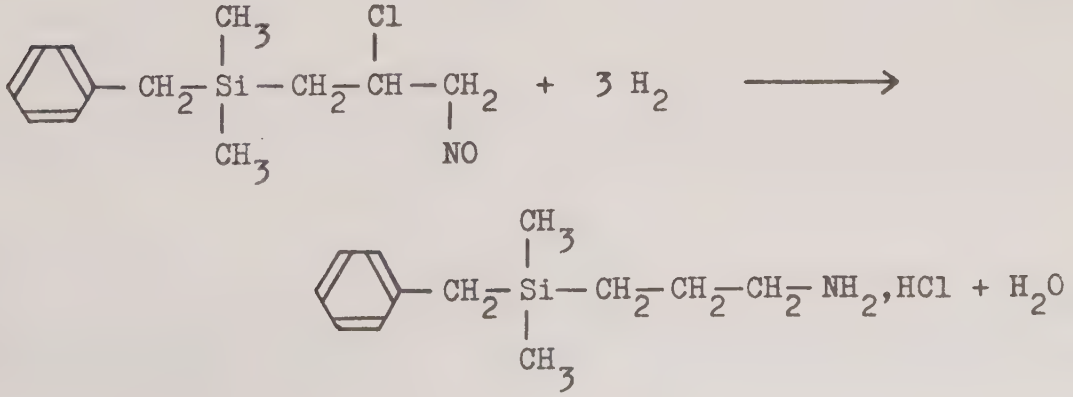
Ces nitrosochlorures donnent la réaction de Bamberger, caractéristique du groupement oximino.

Par action d'un réactif nucléophile tel que la pipéridine nous avons isolé le nitrolpipéridide du benzyldiméthylsilyl-1 propène-2 selon la réaction :



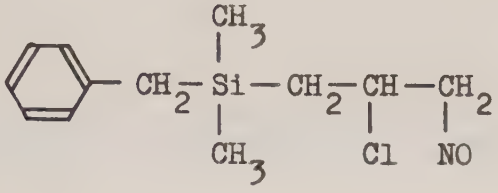
Dans la molécule de nitrosochlorure, l'atome de chlore exerce un effet inductif attractif ; l'atome de carbone présentant alors une faible densité électronique est attaqué par l'amine.

Nous avons procédé à l'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure du benzyldiméthylsilyl-1 propène-2, sous pression, en présence de nickel de Raney et en utilisant le méthanol comme solvant. Cette opération qui se résume par l'équation



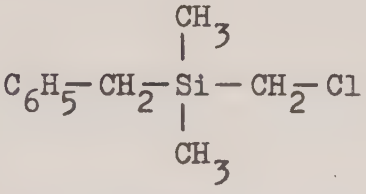
nous a permis d'isoler la γ (benzyldiméthylsilyl)propylamine et son chlorhydrate.

Dans le but de vérifier que le chlorure de nitrosyle s'additionne bien dans ce cas sur le benzyldiméthylsilyl-1 propène-2 pour donner un nitrosochlorure répondant à la formule

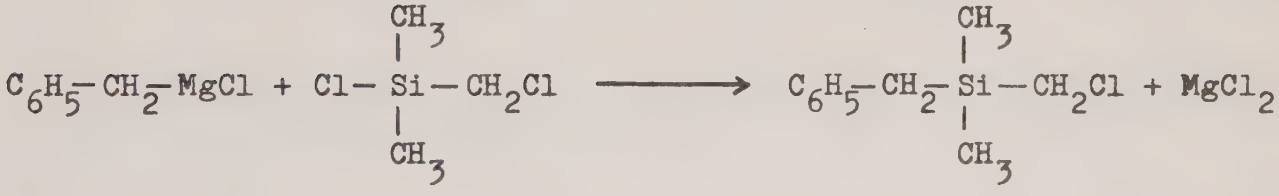


nous avons synthétisé le chlorhydrate de la γ (benzyldiméthylsilyl) propylamine par une autre voie.

A cet effet, nous avons préparé le benzyldiméthylchloro-méthylsilane

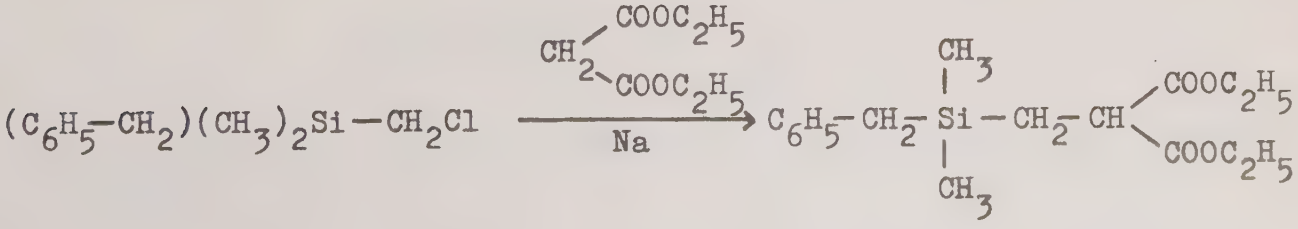


selon FESSENDEN (147)



A partir de ce produit, nous avons fait quatre réactions nous conduisant chacune à un composé non décrit dans la littérature. C'est ainsi que :

a) nous avons préparé l'acide β (benzyldiméthylsilyl) propionique $(C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2Si-CH_2-CH_2-COOH$ par synthèse malonique



$$\xrightarrow{NaOH} (C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2Si-CH_2-CH\begin{matrix}COONa\\COONa\end{matrix} \xrightarrow[\text{chauffage à 90°}]{HCl}$$

$$(C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2Si-CH_2-CH_2-COOH$$

b) l'action du chlorure de thionyle nous a conduit au chlorure de β (benzyldiméthylsilyl)propionyle

$$(C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2Si-CH_2-CH_2-COCl$$

$$(C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2Si-CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow{SOCl_2} (C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2Si-CH_2-CH_2-COCl$$

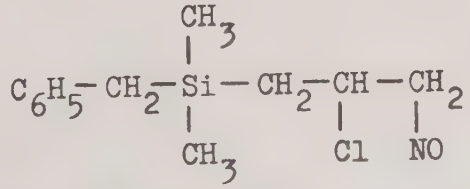
c) nous avons fait réagir l'ammoniac sur ce chlorure d'acide et nous avons obtenu le β (benzyldiméthylsilyl)propionamide

$$(C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2Si-CH_2-CH_2-CONH_2$$

d) par réduction de cet amide à l'aide de $Li[AlH_4]$ nous obtenons la γ (benzyldiméthylsilyl)propylamine que nous avons isolée sous forme de son chlorhydrate :

$$\left[(C_6H_5-CH_2)(CH_3)_2Si-CH_2-CH_2-CH_2NH_3\right]Cl$$

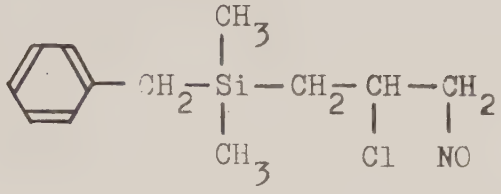
Ce sel ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec celui provenant de l'hydrogénation du nitrosochlorure du benzyldiméthylsilyl-1 propène-2, nous confirmant ainsi la structure



que l'étude des spectres infrarouge et ultraviolet montre comme dimère.

B. PARTIE EXPERIMENTALE

Nitrosochlorure du benzyldiméthylsilyl-1 propène-2



Préparation du nitrosochlorure

4,5 g d'allylbenzyldiméthylsilane dilués par 2 cm^3 de chloroforme sont refroidis à - 50º. Nous distillons 1,87 g de NOCl (excès 10 %). Nous refroidissons à - 60º et nous voyons apparaître assez rapidement un précipité blanc dans une solution verte. Nous filtrons au bout de 24 heures, la température étant maintenue, pendant tout ce temps à - 60º, après avoir additionné de l'éther de pétrole froid. Nous obtenons 4,1 g d'un solide blanc avec un rendement de 68 %.

Ce produit se présente sous forme d'une poudre blanche formée d'aiguilles, fondant vers 79-85º avec décomposition (121). Si on traite ce solide avec de l'éther anhydre le point de fusion atteint 84º5-87º5 déc. Ce nitrosochlorure placé en tube scellé au réfrigérateur, jaunit au bout de 18 mois. D'autres préparations nous ont donné des rendements de 55 à 75 %. Ce nitrosochlorure donne la réaction de Bamberger mais pas celle de Liebermann.

Notons déjà que le spectre infrarouge indique qu'il s'agit d'un bisnitrosochlorure avec absence de bande (O-H) que l'on devrait attendre s'il s'agissait d'une oxime chlorée.

Le spectre ultraviolet permet des conclusions aussi nettes mais le spectre de R.M.N. est un peu moins affirmatif.

Analyse $C_{12}H_{18}ClNOSi$ (M = 255,5)

Dosage du chlore (calc. 13,89) :
Fusion oxydante à la bombe de Parr.

Subst. 101 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 10 cm^3 soit 14,05 % Cl

Action du méthoxyde de sodium.

Subst. 60,1 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 5,95 cm^3 soit 14,05 % Cl

Action de la pipéridine.

Subst. 2,580 g $AgNO_3$ (0,04 N) 9,95 cm^3 pour un prélèvement de 10 cm^3 sur la solution étendue à 250 cm^3 soit 13,69 % Cl

Action de la cyclohexylamine.

Subst. 1,9951 g $AgNO_3$ (0,04 N) 7,85 cm^3 pour un prélèvement de 10 cm^3 sur la solution étendue à 250 cm^3 soit 13,97 % Cl

Dosage de l'azote (calc. 5,48) :

Subst.	106,6 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	3,74 cm^3	soit	4,91 % N
Subst.	81,9 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	3,13 cm^3	soit	5,36 % N
Subst.	106,5 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	3,81 cm^3	soit	5,01 % N

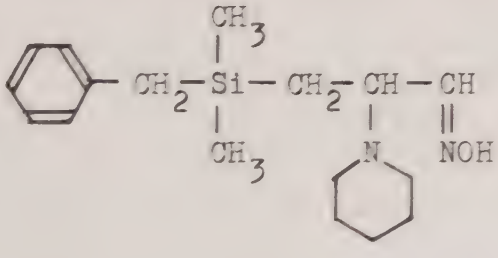
Dosage du silicium (calc. 10,96) :

Subst.	367,9 mg	SiO_2 85,14 mg	soit	10,80 % Si
Subst.	344,6 mg	SiO_2 79,73 mg	soit	10,80 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

Trouvé	55,81 55,99 % C	6,85 7,15 % H	13,91 14,13 % Cl	5,30 5,31 % N
Calculé	56,36 % C	7,04 % H	13,89 % Cl	5,48 % N

Préparation du nitrolpipéridide du benzyldiméthylsilyl-1 propène-2 ou benzyldiméthylsilyl-1 pipéridino-2 oximino-3 propane :



2,6 g de nitrosochlorure sont dissous dans 30 cm^3 de benzène anhydre. Nous ajoutons goutte à goutte une solution de 2 g de pipéridine dans 5 cm^3 de benzène. Nous portons au reflux trois heures au bain-marie. On lave 5 fois à l'eau pour éliminer le chlorure de pipéridinium formé. La solution benzénique évaporée nous conduit à 1,2 g d'un solide blanc F = 85º-88º. La cristallisation dans le benzène donne 0,9 g F = 87º-90º, Rdt = 29 % (121).

Analyse $C_{17}H_{28}N_2OSi$ (M = 304)

Dosage de l'azote (calc. 9,21) :

Subst. 74,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 5 cm^3 soit 9,41 % N
Subst. 61,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,97 cm^3 soit 9,06 % N

Dosage du silicium (calc. 9,21) :

Subst. 188,6 mg SiO_2 36,2 mg soit 8,96 % Si

Dosage de l'hydrogène actif :

Subst. 86,95 mg volume CH_4 (0º 760 torr) 5,8 cm^3 (calc. 6,4)
soit 0,905 hydrogène actif.

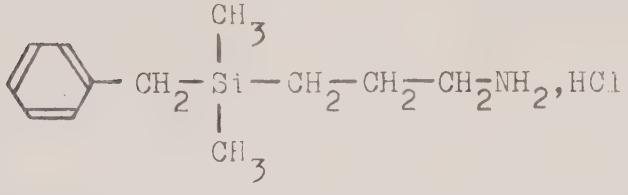
Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote :

Trouvé 67,95 % C 9,10 % H 8,67 % N
67,90 % C 9,10 % H 8,44 % N

Calculé 67,1 % C 9,21 % H 9,21 % N

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure

a) préparation du chlorhydrate de la γ(benzyl-diméthylsilyl)propylamine



L'opération a été effectuée à partir de :

3,8 g de nitrosochlorure
Ni de 5 g d'alliage de Raney
0,2 g de magnésie
70 cm^3 de méthanol.

Pression 55 atm. Température 69º C. Durée 4 heures.

Dosage des chlorures dans la solution étendue à 250 cm^3:
Prélèvement 5 cm^3 $AgNO_3$ (0,04 N) 7,2 cm^3, soit en totalité 511,2 mg Cl (calc. 525,9).

Nous chassons le méthanol après avoir acidifié par l'acide chlorhydrique. Nous extrayons le résidu par de l'eau qui dissout le chlorhydrate d'amine formé et par de l'éther qui extrait la partie non salifiée. La solution aqueuse est évaporée au bain-marie.

Le solide brun obtenu est repris à la fois par de l'eau et par de l'éther. Nous ajoutons de la soude caustique à 10 % pour libérer l'amine. Nous filtrons les hydroxydes qui sont précipités et nous les épuisons à l'éther. Les solutions éthérées réunies sont acidifiées avec HCl 3 N. La couche aqueuse qui contient le chlorhydrate de l'amine laisse par évaporation 2,45 g d'un solide gris cristallisé en aiguilles.

On essaie de cristalliser ce chlorhydrate sans succès dans l'eau, dans HCl N et dans HCl 3 N. Dans ce dernier cas, un produit blanc en aiguilles soyeuses apparaît après cinq jours de repos au réfrigérateur. La filtration s'avère impossible, il se forme un produit visqueux que l'on laisse sécher sur un verre de montre. Nous avons étudié ce chlorhydrate qui est donc resté gris. Nous avons obtenu 1,2 g de chlorhydrate de la γ (benzyldiméthylsilyl)propylamine (Rdt = 36 %) de point de fusion F = 107º-110º.

Analyse $C_{12}H_{22}ClNSi$ (M = 243,5)

Dosage du chlore (calc. 14,58) :

Subst.	77,4 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	8,1 cm^3	soit	14,85 % Cl

Dosage de l'azote (calc. 5,75) :

Subst.	58,5 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	2,57 cm^3	soit	6,15 % N
Subst.	53,4 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	2,29 cm^3	soit	6 % N

Dosage du silicium (calc. 11,50) :

Subst.	254,5 mg	SiO_2	63,3 mg	soit	11,62 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

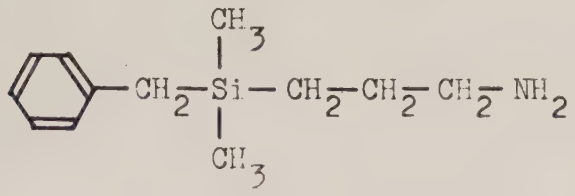
Trouvé	58,82 58,90 % C	9,01 9 % H	14 14,02 % Cl	5,48 5,53 % N
Calculé	59,13 % C	9,03 % H	14,58 % Cl	5,75 % N

Spectre infrarouge (KBr)

Les bandes caractéristiques notées sont :

Une bande très large s'étendant dans le domaine de fréquence 2700-3300 cm^{-1} où se trouve la vibration de valence du cation ammonium substitué R-NH_3. La vibration de déformation $\delta_{as}NH_3^+$ est à 1600 cm^{-1}. A 1250 cm^{-1} nous avons la vibration de déformation symétrique $\delta_s(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$ et à 835 et 783 cm^{-1} les vibrations de balancement r (CH_3) de $Si(CH_3)_2$.

b) Préparation de la γ(benzyldiméthylsilyl)propylamine



L'opération a été effectuée à partir de :

19,5 g de nitrosochlorure
Ni de 10 d'alliage de Raney
1 g de magnésie
270 cm^3 de méthanol.

Pression 37,5 atm. Température 72º C. Durée 3 H 30 mn.

Nous chassons le méthanol après avoir acidifié avec de l'acide chlorhydrique. Nous reprenons le résidu par de l'eau et de l'éther. Nous extrayons la solution aqueuse à l'éther. L'évaporation de la solution éthérée nous conduit à 4 g de partie non salifiée (comme dans tous les autres cas cités plus loin la partie non salifiée n'a pu être identifiée). L'évaporation de la solution aqueuse conduit à l'obtention du chlorhydrate brut qui est repris par de l'eau et par de l'éther. Nous ajoutons de l'hydroxyde de sodium à 10 %, nous filtrons les hydroxydes de magnésium et de nickel. Ces précipités sont lavés à l'éther et la solution aqueuse est extraite plusieurs fois. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium. La distillation après avoir chassé le solvant nous donne 5,6 g d'un liquide incolore, $E_{4,5}$= 126º-130º, avec un rendement de 55 %.

n_D^{24}= 1,5149 ; d^{24}= 0,9234 ; R.M. trouvée = 67,59 (calc. 67,52).

Analyse $C_{12}H_{21}NSi$ (M = 207)

Détermination de la masse molaire :

1) Cryoscopie dans le benzène.

Subst. 0,0477 g Benzène 8,0522 g Δt = 0º145 soit M = 209
Subst. 0,0737 g Benzène 8,0522 g Δt = 0º22 soit M = 213

2) Dosage à l'aide de l'acide perchlorique (virage du violet de méthyle au vert)

Subst. 82,8 mg $HClO_4$ (0,1 N) 3,81 cm^3 soit M = 217,4
Subst. 86,6 mg $HClO_4$ (0,1 N) 3,97 cm^3 soit M = 218,1

Dosage de l'azote (calc. 6,76) :

Subst.	144,3 mg	H_2SO_4 (0,1 N) 6,79 cm^3	soit 6,59 % N
Subst.	165,1 mg	H_2SO_4 (0,1 N) 7,81 cm^3	soit 6,62 % N

Dosage du silicium (calc. 13,52) :

Subst.	255,2 mg	SiO_2 73,6 mg	soit 13,47 % Si
Subst.	249,6 mg	SiO_2 71,8 mg	soit 13,43 % Si

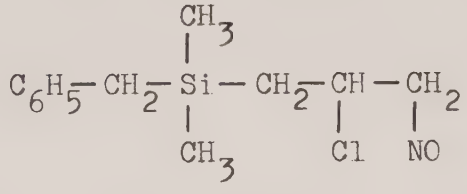
Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote :

Trouvé	67,70	10,16	6,43
	67,81 % C	9,99 % H	6,29 % N
	67,91	10,24	6,20

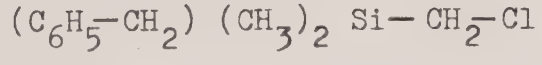
Calculé

69,56 % C 10,14 % H 6,76 % N

Identification du chlorhydrate obtenu par hydrogénation du nitrosochlorure du benzyldiméthylsilyl-1 propène-2



I. Préparation du benzyldiméthylchlorométhylsilane



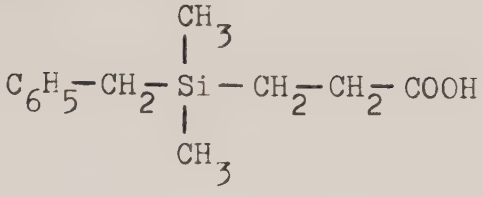
Nous opérons selon la méthode décrite par FESSENDEN (147). Nous préparons le chlorure de benzylmagnésium à partir de 0,5 mole de chlorure de benzyle et de 12 g de magnésium en tournures en suspension dans 350 cm^3 d'éther anhydre. Nous ajoutons 0,32 mole de chlorométhyldiméthylchlorosilane $ClCH_2-Si(CH_3)_2Cl$. Nous respectons ainsi les proportions données par l'auteur. Après reflux du solvant pendant une heure et demie et un repos de 13 heures, nous filtrons et lavons les sels de magnésium avec de l'éther. Après avoir chassé le solvant la distillation nous conduit à un liquide incolore avec un rendement de 34 %. E_4= 88º-90º (Litt. E_4= 89º-90º).

Dosage du silicium (calc. 14,10) :

Subst.	424,4 mg	SiO_2 127,4 mg	soit 14,02 % Si

Nous avons fait d'autres préparations du benzyldiméthylchlorométhylsilane en prenant les réactifs mole pour mole ce qui nous a conduit à des rendements de l'ordre de 63 %.

II. Préparation de l'acide β (benzyldiméthylsilyl)propionique



Nous préparons de l'éthoxyde de sodium à partir de 4,03 g de sodium et de 200 cm³ d'alcool absolu que nous avons déshydraté avec de l'éthoxyde de magnésium préparé à partir de 1,6 g de ce métal. Nous ajoutons 28 g de malonate d'éthyle puis 30 g de benzyldiméthylchlorométhylsilane. Nous portons au reflux avec agitation pendant 40 heures. Nous chassons l'excès d'alcool. Nous hydrolysons avec de l'eau et extrayons à l'éther. La solution éthérée, séchée sur du sulfate de sodium, laisse après évaporation du solvant un résidu qui est traité par 106 cm³ de soude caustique à 10 % pendant deux heures à 90°. On refroidit et on acidifie par de l'acide chlorhydrique concentré. On fait une décantation, une extraction à l'éther, suivies de lavages à l'eau. La solution éthérée est séchée sur Na_2SO_4.

Par distillation, nous isolons 9,3 g d'un liquide incolore E_3= 154°-158° avec un rendement de 28 %. D'autres synthèses nous ont conduit à des rendements de l'ordre de 40 %.

$n_D^{17,5}$= 1,5176 ; $d^{17,5}$= 1,015 ; R.M. trouvée = 66,23 (calc. 65,18)

Analyse $C_{12}H_{18}O_2Si$ (M = 222)

Dosage du silicium (calc. 12,61) :

Subst.	157 mg	SiO_2	41,6 mg	soit	12,37 % Si
Subst.	245,4 mg	SiO_2	68,7 mg	soit	13,07 % Si

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Trouvé	64,92 64,98	% C	8,28 8,28	% H
Calculé	64,86	% C	8,1	% H

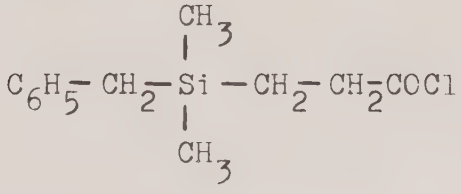
Spectre infrarouge (film capillaire)

Notons quelques bandes caractéristiques de l'acide β (benzyldiméthylsilyl)propicnique.

Nous avons dans le domaine des fréquences 2400 à 3500 cm^{-1} une bande large d'absorption marquant des maxima entre 2900 et 3100 cm^{-1} pour les ν (C-H) aliphatiques et aromatiques, à 2660 cm^{-1} et 2590 cm^{-1} deux pics moyens attribués aux vibrations de valence liées ν (O-H). A 1710 cm^{-1} nous trouvons la bande de vibration de valence ν (C=O) du groupement carboxyle. De même à 1298 cm^{-1} nous avons une bande moyenne attribuable à la vibration de déformation dans le plan δ (O-H) ou de valence ν (C-O). A 1250 cm^{-1} nous avons la bande intense correspondant à $\delta_s(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$.

Nous trouvons à 910-920 cm^{-1} une bande forte présentant un épaulement pouvant correspondre à la vibration de déformation en dehors du plan γ (O-H). A 835 cm^{-1} et à 798 cm^{-1} nous avons les vibrations de balancement (rocking) $r(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$.

III. Préparation du chlorure de β (benzyldiméthylsilyl) propionyle.



Nous chauffons pendant trois heures à 90º 20 g (0,09 mole) d'acide β (benzyldiméthylsilyl)propionique avec 16,5 g (0,14 mole) de chlorure de thionyle.

Après distillation nous obtenons 16,3 g d'un liquide légèrement jaune $E_{8,5}$ = 140-143º avec un rendement de 75 %.

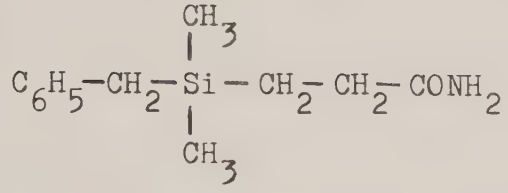
n_D^{20} = 1,5190 ; d^{20} = 1,0469 ; R.M. trouvée = 69,72 (calc. 68,77)

Analyse $C_{12}H_{17}ClOSi$ (M = 240,5)

Dosage du silicium (calc. 11,64) :

Subst. 232 mg SiO_2 58,9 mg soit 11,86 % Si
Subst. 354,2 mg SiO_2 90,3 mg soit 11,90 % Si

IV. Préparation du β (benzyldiméthylsilyl)propionamide



16,3 g du chlorure d'acide précédent (0,068 mole) en solution dans 12 cm^3 d'éther sont additionnés à un grand excès d'ammoniac liquéfié dilué par 20 cm^3 d'éther anhydre. Pour le β (triméthylsilyl)propionamide, Sommer (148) liquéfie 12 formules g d'ammoniac pour une mole de chlorure d'acide. Une agitation mécanique énergique est maintenue pendant l'addition du chlorure d'acide qui se fait à - 70º et pendant quelques heures ensuite. On laisse le mélange réactionnel se réchauffer petit à petit pendant environ douze heures. Un précipité de chlorure d'ammonium s'est formé. On filtre la solution éthérée, puis le précipité de NH_4Cl est dissous dans l'eau et cette solution est extraite à l'éther. Les solutions éthérées sont évaporées, laissant un résidu solide légèrement jaune. On obtient 13,4 g de produit brut F = 39º5-45º avec un rendement de 89 %. Après deux cristallisations dans l'heptane nous obtenons un produit blanc F = 43-45º.

Analyse $C_{12}H_{19}NOSi$ (M = 221)

Dosage du silicium (calc. 12,67) :

Subst.	322,4 mg	SiO_2	88,8 mg	soit	12,86 % Si
Subst.	231,3 mg	SiO_2	63,4 mg	soit	12,80 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote :

Trouvé	64,46 64,35	% C	9,32 9,25	% H	6,62 6,51	% N
Calculé	65,16	% C	8,6	% H	6,33	% N

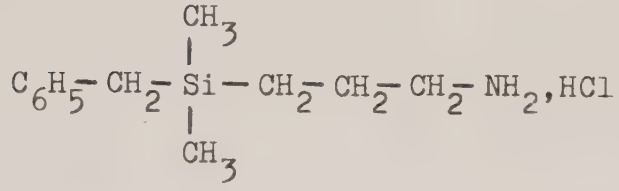
Spectre infrarouge (KBr)

Nous notons ici quelques bandes caractéristiques du spectre infrarouge du β (benzyldiméthylsilyl)propionamide.

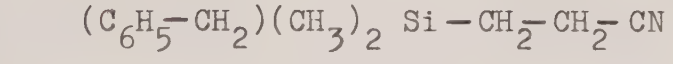
A 3200 et 3395 cm^{-1} nous observons deux bandes moyennes attribuées aux vibrations de valence liées ν (N-H) d'un amide primaire. La vibration de valence ν (C=O) de l'amide primaire est situ[illegible]

à 1660 cm^{-1}. C'est une bande large et intense possédant une petite bande à 1630 cm^{-1} attribuée à une vibration de déformation δ(N-H) que certains auteurs attribuent aussi à la combinaison δ(N-H) et ν(C-N). A 1250 cm^{-1} nous avons la vibration de déformation $\delta_s(CH_3)$ du groupement $Si(CH_3)_2$. Les deux bandes à 835 et 796 cm^{-1} correspondent aux vibrations de balancement (rocking) $r(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$.

V. Préparation du chlorhydrate de la γ (benzyldiméthylsilyl)propylamine



Si nous avions continué de calquer notre synthèse sur la méthode utilisée par SOMMER et ROCKETT (148) pour préparer le chlorhydrate de la γ (triméthylsilyl)propylamine nous aurions dû déshydrater le β(benzyldiméthylsilyl)propionamide par l'anhydride phosphorique pour obtenir le β(benzyldiméthylsilyl)propionitrile



puis réduire ce nitrile par le tétrahydruroaluminate de lithium. Mais ayant trouvé dans la littérature que l'on pouvait réduire le phénylacétamide en phényléthylamine à l'aide du tétrahydruroaluminate de lithium (149), nous avons essayé d'appliquer cette méthode. On additionne 8 g de β (benzyldiméthyl)silylpropionamide dissous dans 50 cm^3 d'éther à 1,4 g de tétrahydruroaluminate de lithium en suspension dans 250 cm^3 d'éther. On porte au reflux de l'éther sous agitation pendant 10 heures. Après hydrolyse nous filtrons, nous décantons, nous extrayons la solution aqueuse à l'éther et nous lavons encore l'hydroxyde d'aluminium à l'éther.

Toutes les solutions organiques réunies sont acidifiées par HCl 2 N. La solution éthérée évaporée nous donne une partie non salifiée. L'évaporation de la solution aqueuse nous donne 6,5 g de chlorhydrate brut, F = 85-92º avec un rendement de 74 %.

Le lavage de ce chlorhydrate avec de l'éther anhydre

nous conduit à un solide blanc, F = 107-109º ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec le chlorhydrate obtenu lors de l'hydrogénation du nitrosochlorure du benzyldiméthylsilyl-1 propène-2.

Analyse $C_{12}H_{22}ClNSi$ (M = 243,5)

Dosage du silicium (calc. 11,50) :

Subst. 209,8 mg	SiO_2	52,8 mg	soit	11,75 %	Si
Subst. 210,6 mg	SiO_2	52,8 mg	soit	11,71 %	Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

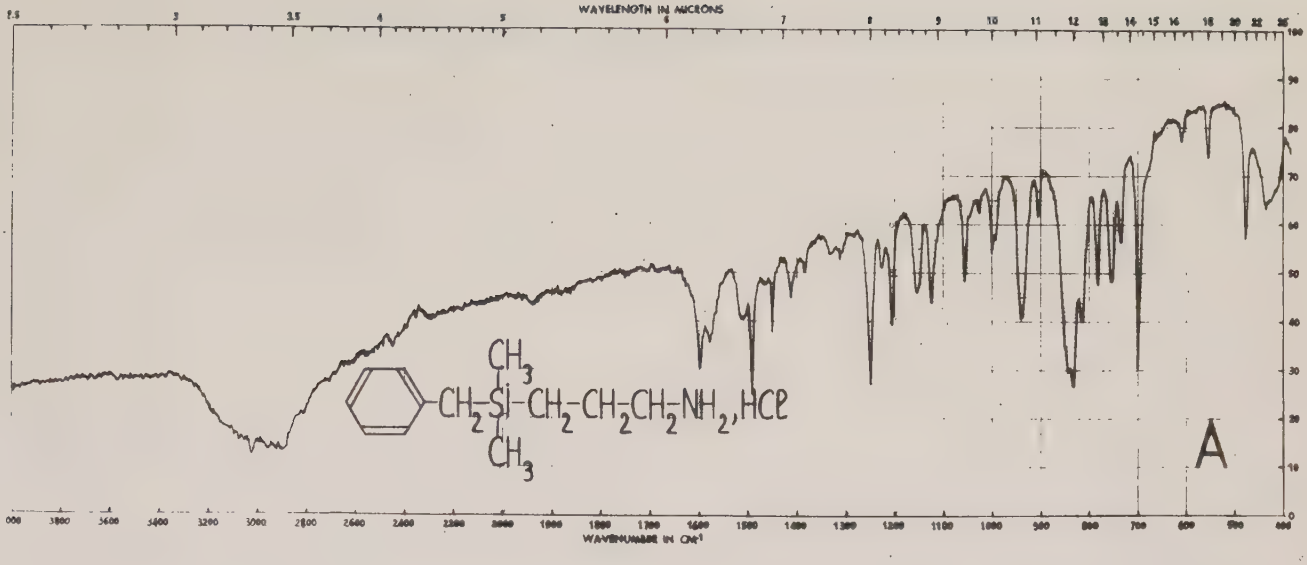
Trouvé	58,70 58,58	% C	8,09 8,23	% H	14,68 14,38	% Cl	6,05 5,78	% N
Calculé	59,13	% C	9,03	% H	14,58	% Cl	5,75	% N

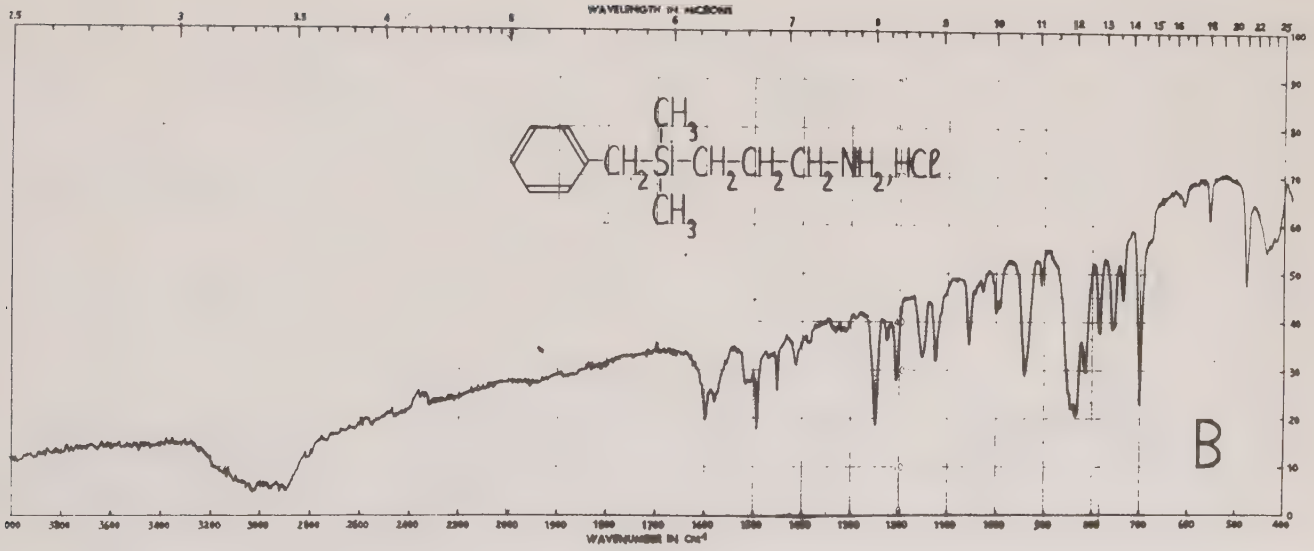
Spectre infrarouge (KBr)

Nous citons les bandes caractéristiques du spectre infrarouge du chlorhydrate de la γ (benzyldiméthylsilyl)propylamine.

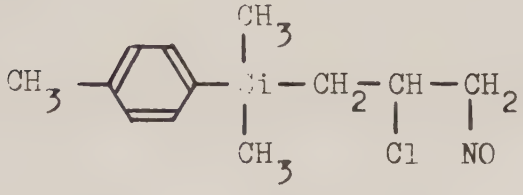
Entre 2700 et 3300 cm^{-1} nous obtenons une bande large où se trouve la vibration de valence ν(N-H) du cation ammonium substitué $R\text{-}NH_3^+$. La bande de vibration de déformation $\delta_{as}\text{-}NH_3^+$ est à 1600 cm^{-1}. La vibration de déformation $\delta_s(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$ est relevée à 1250 cm^{-1} et les vibrations de balancement se trouvent à 835 et 783 cm^{-1}.

Nous présentons sur la figure ci-après les spectres infrarouges du chlorhydrate de la γ (benzyldiméthylsilyl)propylamine obtenu d'une part par réduction du nitrosochlorure de l'allylbenzyldiméthylsilane (A) et d'autre part par réduction du β (benzyldiméthylsilyl)propionamide (B).


WAVELENGTH IN MICRONS
WAVENUMBER IN CM-1
CH3
CH2-Si-CH2-CH2-CH2-NH2,HCl
CH3
A


WAVELENGTH IN MICRONS
WAVENUMBER IN CM-1
CH3
CH2-Si-CH2-CH2-CH2-NH2,HCl
CH3
B

Nitrosochlorure du diméthyl p-tolylsilyl-1 propène-2



Préparation du nitrosochlorure

2,5 g d'allyldiméthyl p-tolylsilane dilués par 1 cm^3 de chloroforme sont refroidis à - 55º. Nous distillons 0,955 g de NOCl (excès 10 %). Nous refroidissons à - 80º. Nous obtenons une masse pâteuse jaune. La température étant remontée à - 40º, nous ajoutons 10 cm^3 d'éther de pétrole froid. Nous filtrons et nous obtenons 1 g de produit blanc avec un rendement de 29,7 %. C'est un produit blanc très instable se décomposant très rapidement même au réfrigérateur. Il fond à 62º-68º avec décomposition. La réaction de Bamberger est nette, celle de Liebermann est sans résultat.

Analyse $C_{12}H_{18}ClNOSi$ (M = 255,5)

Dosage du chlore (calc. 13,89) :
Fusion oxydante à la bombe de Parr.

Subst. 85,3 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 8,41 cm^3 soit 14,01 % Cl

Action du méthoxyde de sodium.

Subst. 69,6 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 6,88 cm^3 soit 14,04 % Cl

Dosage de l'azote (calc. 5,48) :

Subst. 96,1 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,41 cm^3 soit 4,99 % N
Subst. 142,5 mg H_2SO_4 (0,1 N) 5,07 cm^3 soit 4,98 % N
Subst. 91,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,29 cm^3 soit 5 % N

Dosage du silicium (calc. 10,96) :

Subst. 390,4 mg SiO_2 88 mg soit 10,53 % Si
Subst. 524,7 mg SiO_2 123,4 mg soit 10,98 % Si
Subst. 463,5 mg SiO_2 109,7 mg soit 11,05 % Si

CHAPITRE TROISIEME

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LES CINNAMYLSILANES DU TYPE

$$(R)(R')(R'')Si-CH_2-CH=CH-C_6H_5$$

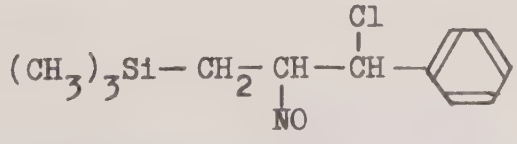
A. PARTIE THEORIQUE

Nous n'avons connaissance d'aucune recherche effectuée dans ce domaine. Nous avons donc préparé et étudié les nitrosochlorures des silanes énumérés précédemment page 69.

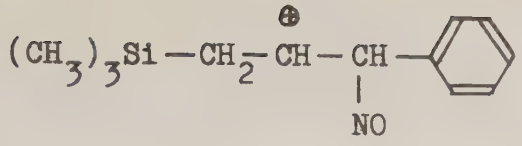
Si nous considérons ces silanes, nous voyons que nous ne pouvons pas appliquer la règle de Markovnikov puisque les deux atomes de carbone de la double liaison sont également hydrogénés. Pour déterminer le sens de l'addition du chlorure de nitrosyle nous pouvons en premier lieu raisonner selon deux possibilités :

1) la double liaison étant conjuguée du noyau benzénique, la mésomérie nous permet d'écrire les formules mésomères suivantes :

Le chlorure de nitrosyle se fixerait donc en donnant le nitrosochlorure

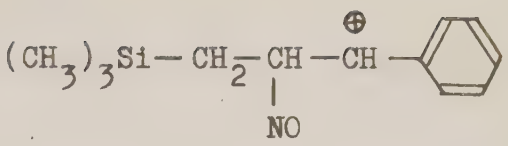


2) Considérons les carbocations intermédiaires possibles résultant de l'attaque de la double liaison par la particule électrophile $NO^{\oplus}$; nous pouvons les écrire comme suit :



(I)

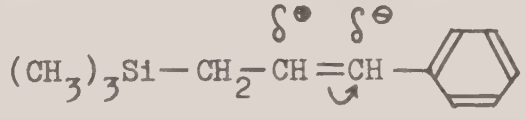
ou



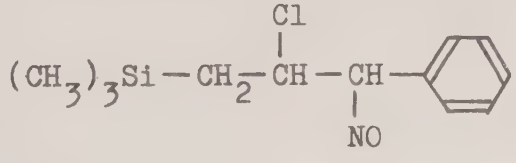
(II)

Ces deux carbocations secondaires ont des stabilités différentes. En effet, JULIA (150) signale qu'un carbocation est plus stable lorsque le carbone chargé positivement est adjacent à une double liaison : c'est le cas du carbocation (II) qui est en résonance avec le noyau benzénique. Il se formerait de préférence au carbocation (I) et donnerait naissance ensuite au nitrosochlorure dont la formule est celle indiquée précédemment.

Or, il a été montré que certains groupements trialkylsilylméthyle en particulier $(CH_3)_3Si-CH_2-$, $(C_2H_5)_3Si-CH_2-$ sont fortement donneurs d'électrons en étudiant les spectres ultraviolets du benzyltriméthylsilane et de ses dérivés (151) (152) ou en utilisant les constantes de HAMMETT (145) (153) (154). Si nous considérons ces résultats nous pouvons penser que la polarisation de la double liaison sera représentée de la façon suivante :



Ceci nous conduit alors à donner au nitrosochlorure la formule

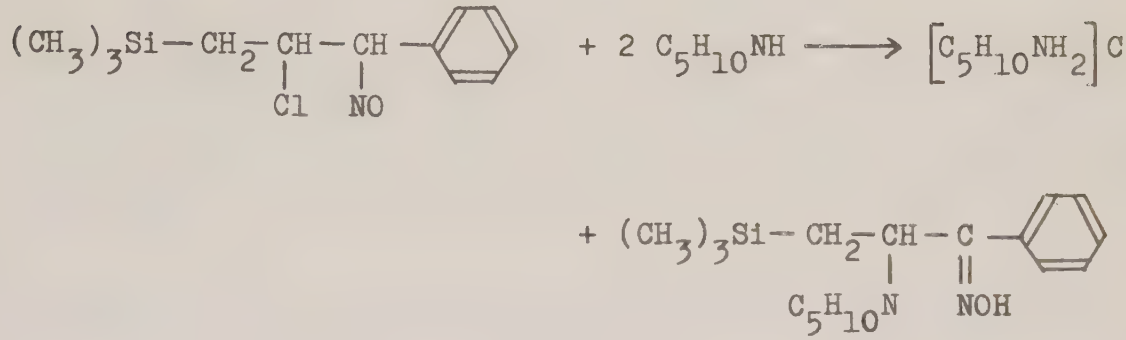


Nous verrons que cette structure est confirmée par la réduction du nitrosochlorure.

En général, ces nitrosochlorures se préparent en solution chloroformique vers - 60º avec de bons rendements. Ils s'altèrent assez rapidement et fondent avec décomposition. Ils donnent généralement les deux réactions de Liebermann et de Bamberger, celle de

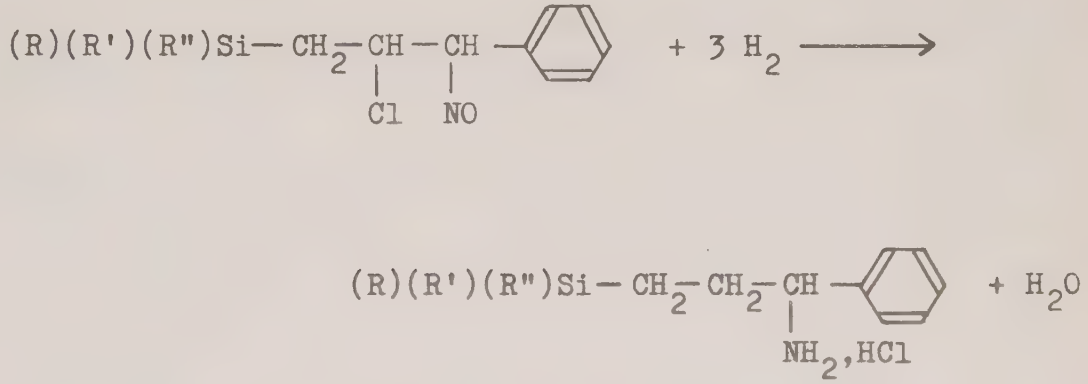
Liebermann étant de beaucoup la plus nette.

L'élimination de l'atome de chlore à l'aide de la pipéridine est quantitative selon



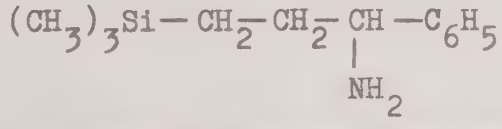
réaction que nous avons utilisée pour le dosage du chlore. Les nitrolpipéridides formés sont très difficiles à purifier.

L'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures de cette série a été effectuée sous pression, dans le méthanol, en présence de nickel de Raney, selon le schéma :

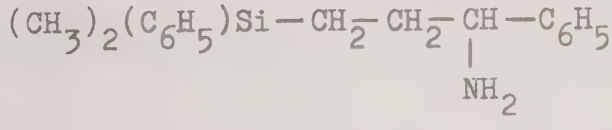


Nous avons ainsi préparé :

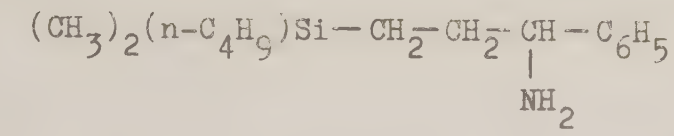
le triméthylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane



le diméthylphénylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane,

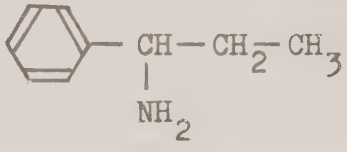


et le diméthyl n-butylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane,

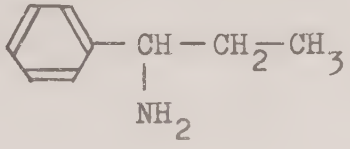


Cette hydrogénation ne conduit pas à un rendement quantitatif. Nous recueillons des fractions non négligeables de produits non salifiés, difficilement identifiables. Lors de la distillation des produits salifiés de l'hydrogénation, nous isolons en tête une amine ne contenant pas de silicium puis l'amine siliciée.

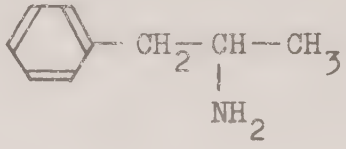
L'amine ne contenant plus de silicium a été isolée lors de l'hydrogénation de trois nitrosochlorures différents et elle s'est avérée être la phényl-1 propylamine



Selon les possibilités d'addition du chlorure de nitrosyle nous pouvons penser aux deux amines suivantes :



(I)

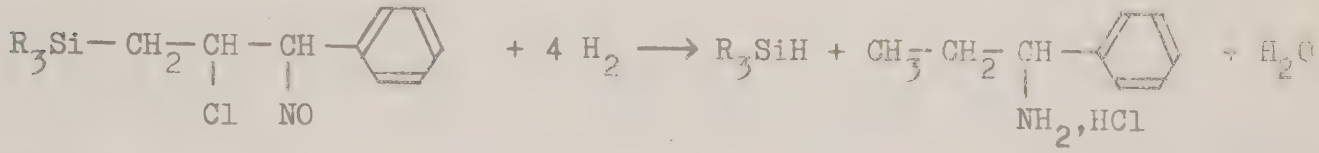


(II)

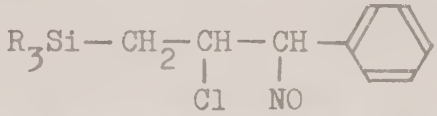
Nous avons donc hydrogéné l'oxime de la propiophénone $C_6H_5-C(=NOH)-CH_2-CH_3$ ce qui nous a conduit à l'amine (I) et la méthylbenzylcétoxime $C_6H_5-CH_2-C(=NOH)-CH_3$ ce qui nous a donné l'amine (II). Le dérivé benzoylé de l'amine non siliciée obtenue lors de

l'hydrogénation du nitrosochlorure ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec le dérivé benzoylé de l'amine (I) mais provoque une dépression du point de fusion en mélange avec le dérivé benzoylé de l'amine (II).

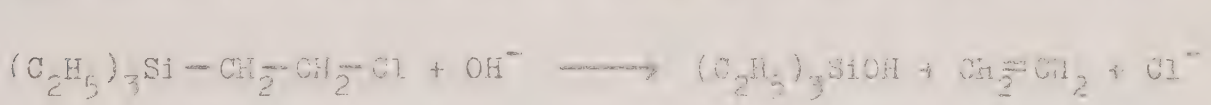
L'obtention de l'amine non siliciée à côté de l'amine siliciée peut s'expliquer, par exemple, par une coupure de la liaison silicium-carbone par l'hydrogène selon le schéma



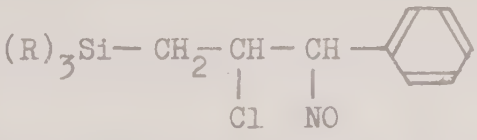
Mais il est difficile de dire à quel moment la rupture se fait, étant donné qu'une partie de la matière échappe à la coupure. Si nous considérons la formule du nitrosochlorure où l'atome de chlore se trouve en β par rapport au silicium



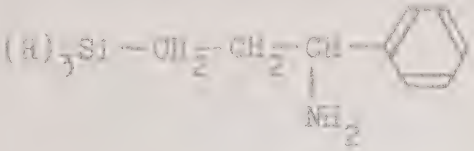
la scission de la liaison silicium-carbone semble logique. En effet, la littérature indique que les composés possédant un halogène (Cl, Br, I) en β de l'atome de silicium sont instables à la chaleur et aux agents chimiques (Nouveau traité de chimie minérale. P. Pascal tome VIII, 2eme fascicule, Masson et Cie éditeurs, Paris 1965, p. 674, article rédigé par M. R. Calas). Par exemple la scission est obtenue facilement par l'hydroxyde de potassium aqueux ou alcoolique (203)



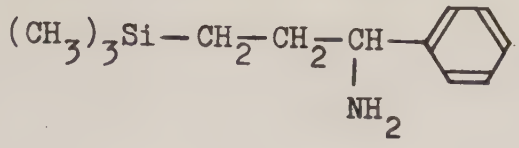
La présence de la phényl-1 propylamine a commencé à faire naître l'idée que le nitrosochlorure répondait à la formule



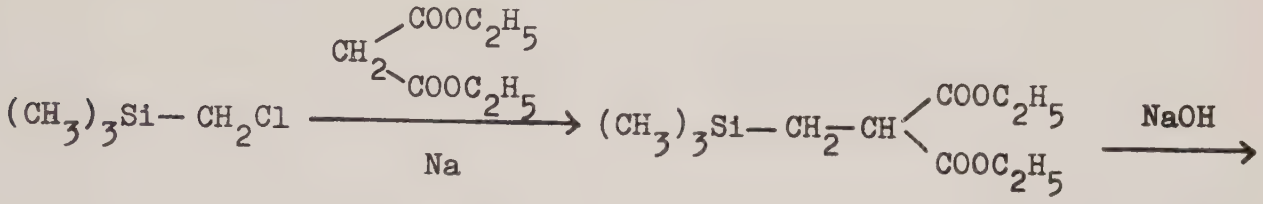
L'amine siliciée devrait donc avoir la formule

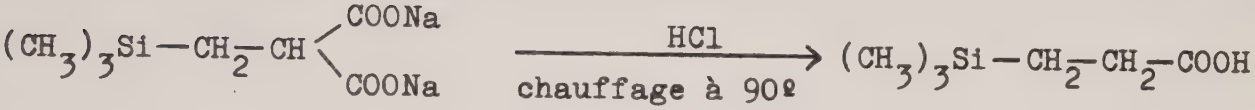


Nous avons effectué une vérification dans le cas du triméthylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane

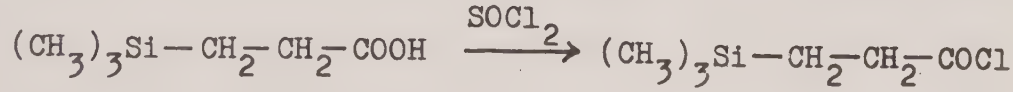


que nous avons synthétisé par une autre voie. A cet effet, la littérature nous indique la synthèse de la β(triméthylsilyl) propiophénone (155). Pour cela nous avons d'abord préparé l'acide β(triméthylsilyl)propionique $(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-COOH$ par synthèse malonique (155) (156) (157) :

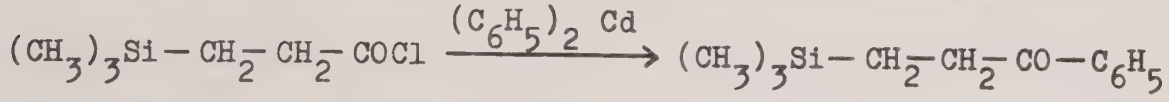




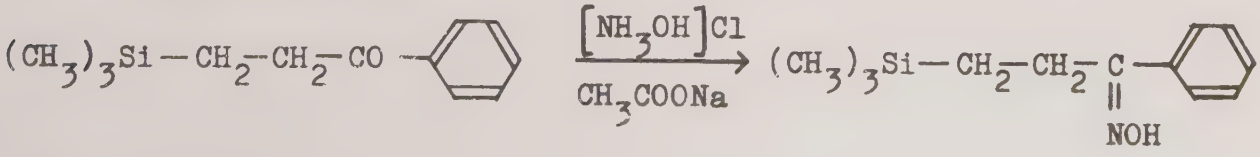
Ensuite par action du chlorure de thionyle sur cet acide, nous avons préparé le chlorure de β(triméthylsilyl)propionyle (155) (157) :



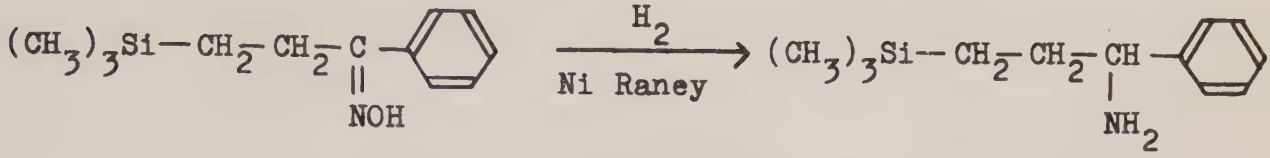
Puis par action du phénylcadmium sur ce chlorure d'acide, nous avons obtenu la β(triméthylsilyl)propiophénone (155) :



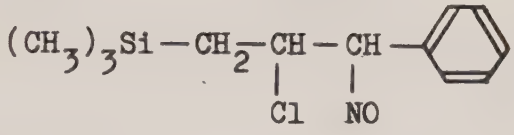
L'oxime de cette cétone, le triméthylsilyl-1 phényl-3 oximino-3 propane, n'est pas décrite. Après quelques essais nous avons réussi à la préparer :



L'hydrogénation catalytique de cette oxime nous a conduit au triméthylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane que nous avons isolé sous forme de chlorhydrate :



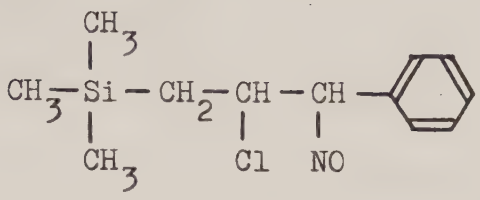
Le chlorhydrate du triméthylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane préparé selon cette voie ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec le chlorhydrate de l'amine siliciée obtenue lors de l'hydrogénation du nitrosochlorure du triméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2, nous confirmant ainsi la structure



Ce résultat nous montre bien que le groupement triméthylsilylméthyle possède un pouvoir donneur d'électrons supérieur à celui du noyau benzénique et explique ainsi le sens de l'addition du chlorure de nitrosyle.

B. PARTIE EXPERIMENTALE

Nitrosochlorure du triméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Préparation du nitrosochlorure

4 g de triméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dilués par 2 cm^3 de chloroforme, sont refroidis à - 55º. Nous distillons 1,51 g de NOCl (excès 10 %). Il se passe une réaction immédiate avec formation d'une pâte verte. Nous laissons 6 à 8 heures à -60 -80º. Nous filtrons après avoir ajouté 10 cm^3 d'éther de pétrole froid. Nous obtenons 3,5 g d'un solide blanc très légèrement jaune avec un rendement de 65 %. D'autres préparations nous ont conduit à des rendements oscillant entre 50 et 80 %.

Ce solide fond à 104-108º avec décomposition. Si l'on traite ce solide avec de l'éther anhydre F = 113-115º déc. Ce nitrosochlorure donne les deux réactions de Bamberger et de Liebermann.

Analyse $C_{12}H_{18}ClNOSi$ (M = 255,5)

Dosage du chlore (calc. 13,89) :
Fusion oxydante à la bombe de Parr.

Subst.	78,6 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	7,75 cm^3	soit	13,99	%	Cl
Subst.	49 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	4,75 cm^3	soit	13,76	%	Cl

Action du méthoxyde de sodium.

Subst.	78,5 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	7,6 cm^3	soit	13,75	%	Cl

Dosage de l'azote (calc. 5,48) :

Subst.	66,7 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	2,39 cm^3	soit	5,01	%	N
Subst.	65,8 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	2,39 cm^3	soit	5,08	%	N

Dosage du silicium (calc. 10,96) :

Subst.	202,1 mg	SiO_2	47,10 mg	soit	10,88	%	Si

Subst. 185,9 mg SiO_2 42,20 mg soit 10,60 % Si
Subst. 277,1 mg SiO_2 63,4 mg soit 10,69 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

Trouvé	56,82 56,80	% C	7,19 7,07	% H	13,47 13,43	% Cl	5,30 5,32	% N
Calculé	56,36	% C	7,04	% H	13,89	% Cl	5,48	% N

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure :

L'opération a été effectuée à partir de

26 g de nitrosochlorure
Ni de 10 g d'alliage de Raney
1,4 g de magnésie
330 cm^3 de méthanol

Pression 51 atm. Température 70º C. Durée 5 heures.

Nous chassons le méthanol après addition d'acide chlorhydrique. Nous reprenons le résidu par de l'eau et par de l'éther. Nous extrayons la solution aqueuse trois fois à l'éther. L'évaporation de la solution éthérée nous conduit à 4,2 g de partie non salifiée. La partie salifiée est évaporée au bain-marie. Le chlorhydrate brut est repris par de l'eau et par de l'éther, nous ajoutons de la soude caustique à 10 % et nous filtrons le précipité des hydroxydes. Ces hydroxydes sont bien lavés à l'éther et nous extrayons la solution aqueuse. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium.

La distillation nous conduit à trois fractions :

1) E_4= 70º-79º m = 2,9 g
2) E_4= 79º-110º5 m = 2,1 g
3) E_4= 110º5-114º m = 3,7 g

L'étude de la troisième fraction E_4= 110º5-114º constituée par un liquide jaune clair (Rdt 17 %) caractérise le triméthylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane.

n_D^{23}= 1,5049 ; $d^{23,5}$= 0,9083 ; R.M. trouvée = 67,58 (calc. 67,40)

Analyse $C_{12}H_{21}NSi$ (M = 207)

Détermination de la masse molaire :
Cryoscopie dans le benzène.

Subst. 0,0999 g Benzène 5,9656 g Δ t = 0º425 soit M = 201,8
Subst. 0,1285 g Benzène 5,9656 g Δ t = 0º545 soit M = 202,2

Dosage à l'aide de l'acide perchlorique :

Subst. 71,2 mg $HClO_4$ (0,1 N) 3,5 cm^3 soit M = 203,4
Subst. 82,60 mg $HClO_4$ (0,1 N) 4,06 cm^3 soit M = 203,5

Dosage de l'azote (calc. 6,76) :

Subst. 78,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,93 cm^3 soit 6,96 % N
Subst. 68,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,39 cm^3 soit 6,91 % N

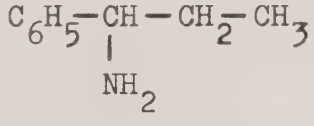
Dosage du silicium (calc. 13,52) :

Subst. 257 mg SiO_2 71,2 mg soit 12,95 % Si
Subst. 281,7 mg SiO_2 77,3 mg soit 13,28 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote :

Trouvé	69,47 69,43 % C	10,04 9,97 % H	7,05 7,04 % N
Calculé	69,56 % C	10,14 % H	6,76 % N

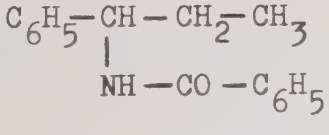
L'étude de la première fraction E_4= 70-79º nous montre la présence de la phényl-1 propylamine



n_D^{19}= 1,5216 ; d^{19}= 0,9430 ; R.M. trouvée = 43,63 (calc. 43,88)

On effectue la benzoylation de 1,2 g de cette fraction et on obtient 2,5 g de produit brut F = 104º5-106º dont la cristallisation conduit à 0,9 g de produit F = 106º5-108º5.

L'épreuve de la fusion du mélange de ce dérivé benzoylé avec celui du produit d'hydrogénation de l'oxime de la propiophénone ne conduit à aucune dépression. Donc le dérivé benzoylé répond à la formule



Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote sur le dérivé benzoylé de la phényl-1 propylamine obtenue lors de la synthèse du triméthylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane :

Trouvé 80,01 % C 7,52 % H 5,52 % N

Calculé pour $C_{16}H_{17}NO$ (M = 239) :

80,33 % C 7,11 % H 5,86 % N

La deuxième fraction E_4= 79-110º5 est certainement constituée en grande partie par la phényl-1 propylamine.

Nous avons trouvé n_D^{19}= 1,5133 ; d^{19}= 0,9319 ; R.M. trouvée = 43,56 (calc. 43,88).

Après approximation nous pouvons dire que le rendement en amine non siliciée est de 36 %. Une deuxième hydrogénation du nitrosochlorure du triméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 nous a conduit à un rendement de 57 % en phényl-1 propylamine et à un rendement de 20 % en triméthylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane.

Préparation du chlorhydrate du triméthylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane.

Nous avons fait le chlorhydrate de l'amine siliciée à partir de 2 g d'amine. Nous avons obtenu 2,3 g d'un produit brut (Rdt = 97 %) F = 190º-201º. On cristallise ce chlorhydrate brut dans HCl 3 N. On obtient 1,1 g, F = 212º-215º.

Dosage du silicium (calc. 11,50) :

Subst. 135,4 mg SiO_2 32,7 mg soit 11,28 % Si
Subst. 229,4 mg SiO_2 55,5 mg soit 11,38 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote sur ce chlorhydrate :

Trouvé 58,53 / 58,29 % C 9 / 9,06 % H 14,58 / 14,76 % Cl 5,27 / 5,28 % N

Calculé pour $C_{12}H_{22}ClNSi$ (M = 243,5) :

59,13 % C 9,03 % H 14,58 % Cl 5,75 % N

Spectre infrarouge (KBr)

Nous relevons dans le spectre infrarouge de ce composé les bandes caractéristiques suivantes :

La vibration de valence ν (N-H) du cation ammonium substitué à 3200 cm^{-1} (bande large). La vibration de déformation asymétrique δ_{as}-NH_3^+ à 1600 cm^{-1}. La vibration de déformation $\delta_s(CH_3)$ du groupement $Si(CH_3)_3$ à 1250 cm^{-1}. Les vibrations de balancement (rocking) $r(CH_3)$ de $Si(CH_3)_3$ à 840 et 765 cm^{-1}.

Identification du chlorhydrate obtenu par hydrogénation catalytique du nitrosochlorure du triméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2.

I. Préparation de l'acide β (triméthylsilyl)propionique

$$(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-COOH$$

Nous opérons par synthèse malonique comme indiqué (155) (156) :

On prépare l'éthoxyde de sodium à partir de 10,9 g de sodium et de 470 cm^3 d'alcool absolu déshydraté préalablement avec de l'éthoxyde de magnésium obtenu à partir de 3,8 g de métal. On ajoute 76,4 g (0,477 mole) de malonate d'éthyle puis 50 g (0,408 mole) de triméthylchlorométhylsilane. On porte au reflux pendant 16 heures. On chasse l'excès d'alcool. On hydrolyse avec de l'eau, on décante, on extrait à l'éther et on sèche la solution organique avec du sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther, on traite le résidu par 270 cm^3 d'hydroxyde de sodium à 10 % en chauffant à 90º pendant deux heures et en agitant mécaniquement. On laisse refroidir et on acidifie. On décante et on extrait à l'éther. La solution organique est séchée sur du sulfate de sodium. On distille après avoir évaporé le solvant. On obtient 32 g d'un liquide incolore E_{35}= 130-132º avec un rendement de 54 % [Litt. E_{34}= 131º ; Rdt = 69 % (148) ; E_6= 100º (155)] ; n_D^{22}= 1,4290 ; d^{22}= 0,9102 ; R.M. trouvée = 41,35 (calc. 41,09).
[Litt. n_D^{20}= 1,4280 ; d^{20}= 0,9196 ; R.M. trouvée = 40,88 (155)].

II. Préparation du chlorure de β (triméthylsilyl) propionyle

$$(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-COCl$$

On opère comme (155). Dans un tcherniak à 2 tubulures on place 29 g (0,244 mole) de chlorure de thionyle et on addi-

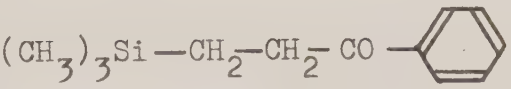
tionne goutte à goutte en agitant 23 g (0,157 mole) d'acide β (triméthylsilyl)propionique. On chauffe 3 heures à 90º.

On obtient 21,7 g d'un liquide incolore E_{65}= 92º avec un rendement de 84 %. [Litt. E_{65}= 92º ; Rdt = 89 % (155)].

n_D^{22}= 1,4388 ; d^{22}= 0,9555 ; R.M. trouvée = 45,26 (calc. 44,38).

[Litt. n_D^{20}= 1,4375 ; d^{20}= 0,9609 ; R.M. trouvée = 44,86 (155)].

III. Préparation de la β (triméthylsilyl)propiophénone



On utilise la méthode décrite par Sommer et Marans (155). On prépare le bromure de phénylmagnésium selon la manière habituelle à partir de 12,7 g (0,53 at.g) de magnésium, 118,8 g (0,76 mole) de bromobenzène et de 400 cm^3 d'éther anhydre. On refroidit à 0º le réactif de Grignard et on additionne en 10 minutes 50,9 g (0,45 mole) de chlorure de cadmium. On chasse l'éther par distillation et on ajoute 300 cm^3 de benzène anhydre. On ajoute alors 36,5 g (0,222 mole) de chlorure de β (triméthylsilyl)propionyle en dix minutes. On chauffe une heure à 100º environ. On hydrolyse le mélange avec de la glace additionnée d'acide chlorhydrique. On décante, on extrait, on lave et on fait sécher la solution organique sur du sulfate de sodium. On chasse les solvants et on distille 27,7 g d'un liquide incolore E_5= 118º-120º avec un rendement de 61 %. [Litt. E_4= 115º ; Rdt = 37 % (155)]

n_D^{22}= 1,5097 ; d^{22}= 0,9523 ; R.M. trouvée = 64,66 (calc. 63,93)

[Litt. n_D^{20}= 1,5085 ; d^{20}= 0,955 ; R.M. trouvée = 64,4 (155)].

Détermination de la masse molaire (calc. 206) :

Subst. 0,1244 g Benzène 9,5483 g Δt = 0º325 soit M = 205,2
Subst. 0,176 g Benzène 9,8363 g Δt = 0º46 soit M = 199,1

Dosage du silicium (calc. 13,59) :

Subst. 292 mg SiO_2 84,5 mg soit 13,51 % Si
Subst. 346,1 mg SiO_2 100,9 mg soit 13,61 % Si

Spectre infrarouge (film capillaire)

Parmi les bandes les plus caractéristiques de ce spectre notons : la vibration de valence du groupement carbonyle

ν (C=O) à 1690 cm^{-1} ; la vibration de déformation symétrique dans le plan de CH_3 dans le groupement triméthylsilyle $\delta_s(CH_3)$ à 1250 cm^{-1}; les vibrations de balancement (rocking) du groupement méthyle dans $Si(CH_3)_3$ $r(CH_3)$ à 840 et 750 cm^{-1}.

IV. Préparation du triméthylsilyl-1 phényl-3 oximino-3 propane.

L'oxime de la β (triméthylsilyl)propiophénone n'étant pas décrite dans la littérature, nous en avons tenté la préparation par diverses méthodes.

a) Nous avons utilisé la méthode que SOMMER et ses collaborateurs (157) ont employée pour préparer l'oxime de $[(CH_3)_3Si(CH_2)_2]_2CO$. On chauffe pendant 2 heures un mélange de 2 g de cétone, 0,01 mole de chlorure d'hydroxylaminium, 4,2 cm^3 d'éthanol absolu et 3,7 cm^3 de pyridine. Après traitement, il nous reste un produit gommeux.

b) L'opération a été ensuite effectuée selon TRAPESONZJANZ (158). On porte au reflux sur bain-marie pendant 6 heures 2 g de cétone (0,097 mole) , 0,097 formule-gramme de chlorure d'hydroxylaminium, 0,005 formule-gramme de carbonate de sodium en solution dans 10 cm^3 d'alcool additionnés de 2,5 cm^3 d'eau. On distille l'alcool, on reprend par l'éther et on lave à l'eau. La solution organique est séchée sur du sulfate de sodium. On chasse l'éther et on obtient une masse visqueuse.

c) Nous appliquons alors la méthode de NEBER (159). Nous préparons le mélange de 9,1 g de cétone (0,044 mole), de 3,35 g d'acétate de sodium (0,041 formule-gramme) et de 3,1 g de chlorure d'hydroxylaminium auquel nous ajoutons 11 cm^3 d'eau. Nous laissons au repos 54 heures à température ordinaire en agitant l'erlenmeyer de temps en temps. Nous versons sur de la glace et nous épuisons à l'éther. Par évaporation, nous obtenons 7,3 g d'oxime brute, F = 45º-52º, avec un rendement de 75 %. Après deux cristallisations dans l'alcool à 70 % on obtient un produit incolore F = 51º-54º, et en moins grande quantité une substance F = 66º-69º; il serait peut-être possible d'envisager l'existence des formes syn et anti de l'oxime.

Analyse du produit F = 51º-54º :

Dosage du silicium (calc. 12,67)

Subst.	235,5 mg	SiO_2 61,8 mg	soit	12,25 % Si
Subst.	276,9 mg	SiO_2 72,9 mg	soit	12,29 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote :

Trouvé 65,75 % C 9,28 % H 5,66 % N
65,94 % C 9,03 % H 5,89 % N

Calculé pour $C_{12}H_{19}NOSi$ (M = 221) :

65,16 % C 8,6 % H 6,33 % N

Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote sur le produit F = 66º-68º :

Trouvé 65,13 % C 8,77 % H 6,67 % N
65,17 % C 9,13 % H 6,63 % N

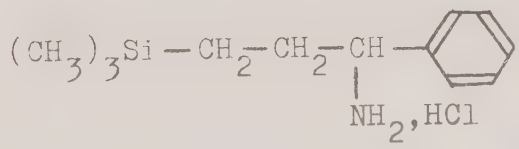
Calculé pour $C_{12}H_{19}NOSi$ (M = 221) :

65,16 % C 8,6 % H 6,33 % N

Spectre infrarouge (F = 51º-54º) (KBr)

Nous notons dans le spectre infrarouge du triméthylsilyl-1 phényl-3 oximino-3 propane : la vibration de valence ν (O-H) à 3250 cm^{-1} (bande large) ; la vibration de valence ν (C=N) à 1645 cm^{-1} (bande faible) ; la vibration de déformation symétrique $\delta_s(CH_3)$ de $Si(CH_3)_3$ à 1250 cm^{-1} et la vibration de balancement (rocking) $r(CH_3)$ de $Si(CH_3)_3$ à 840 et 752 cm^{-1}.

V. Préparation du chlorhydrate du triméthylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane.



Nous opérons l'hydrogénation catalytique sous pression en présence de nickel de Raney, du triméthylsilyl-1 phényl-3 oximino-3 propane.

Nous partons des quantités suivantes :

16,8 g d'oxime
Ni de 8 g d'alliage de Raney
200 cm^3 de méthanol.

Pression 45 atm. Température 65º C. Durée 4 heures.

Nous obtenons après acidification par de l'acide chlorhydrique et traitement habituel 16,7 g de chlorhydrate brut F = 185º-189º avec un rendement de 90 %.

Après deux cristallisationsdans l'acide chlorhydrique 3 N, et une cristallisation dans l'acétone, nous avons un produit incolore F = 212º-214º. Ce produit en mélange avec le chlorhydrate obtenu lors de l'hydrogénation du nitrosochlorure du triméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 ne donne donc pas de dépression du point de fusion.

Analyse $C_{12}H_{22}ClNSi$ (M = 243,5)

Dosage du silicium (calc. 11,5) :

Subst.	216,1 mg	SiO_2 53,4 mg	soit 11,54 %	Si
Subst.	125,6 mg	SiO_2 33,1 mg	soit 11,31 %	Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

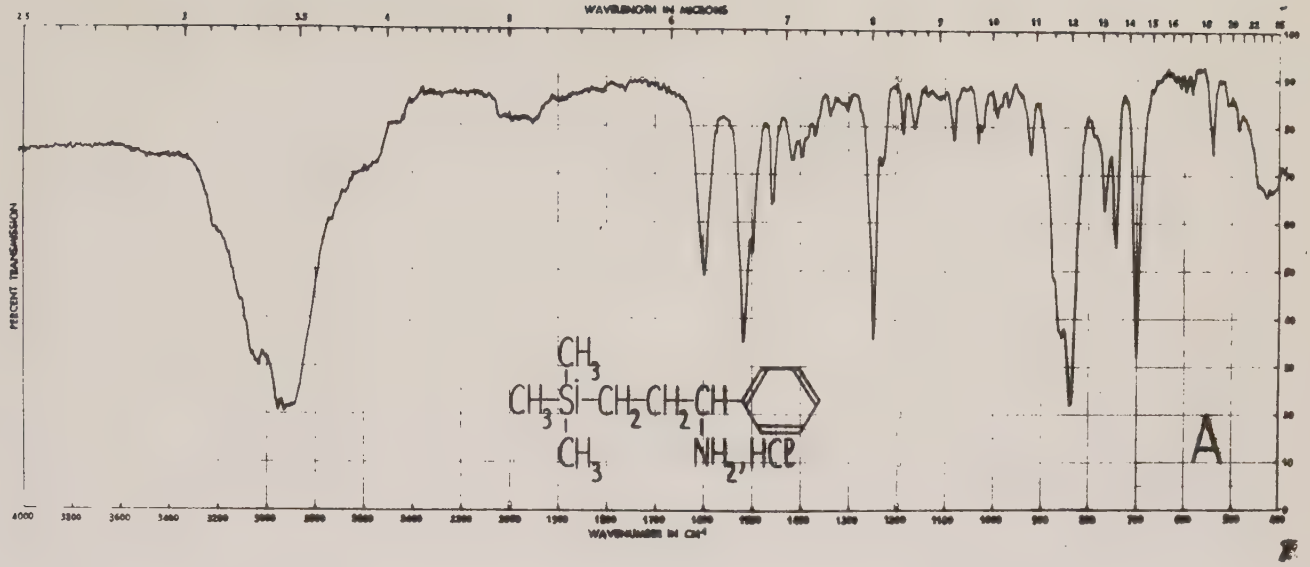
Trouvé	59,43 59,37 % C	8,71 8,69 % H	14,36 14,52 % Cl	5,54 5,42 % N
Calculé	59,13 % C	9,03 % H	14,58 % Cl	5,75 % N

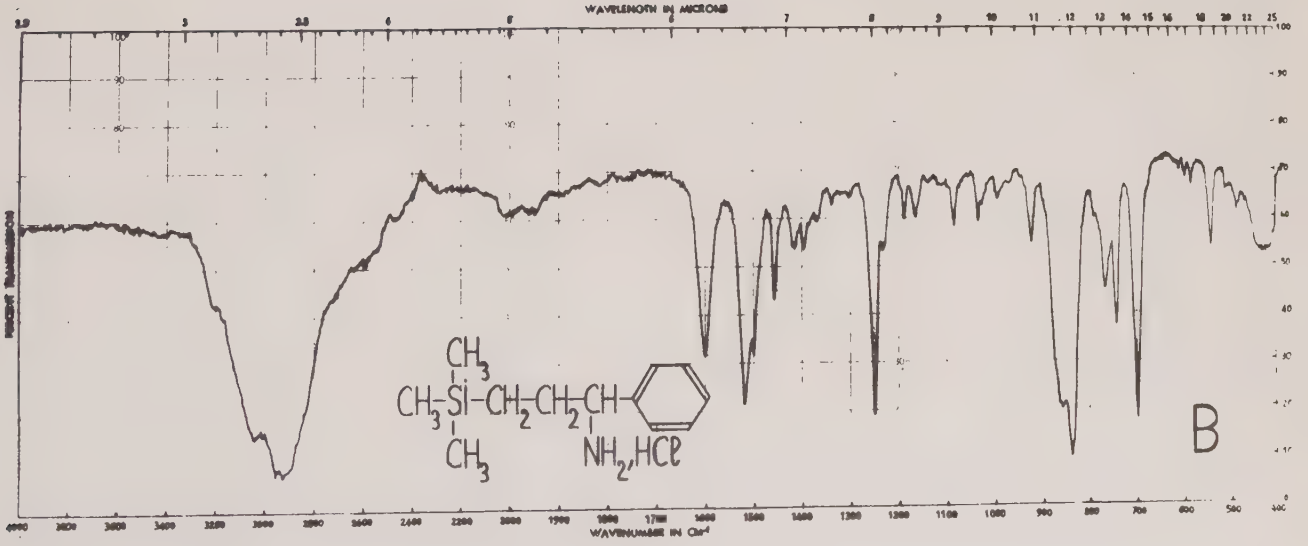
Spectre infrarouge (KBr)

Nous relevons dans ce spectre quelques bandes caractéristiques.

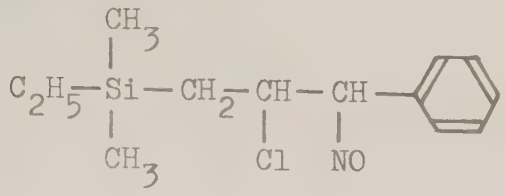
La vibration de valence ν (N-H) de NH_3^+ à 3200 cm^{-1} (bande large) ; la vibration de déformation δ_{as}(N-H) de $-NH_3^+$ à 1605 cm^{-1} ; la vibration de déformation $\delta_s(CH_3)$ de $Si(CH_3)_3$ à 1250 cm^{-1} ; les vibrations de balancement (rocking) $r(CH_3)$ de $Si(CH_3)_3$ à 840 et 765 cm^{-1}.

Nous présentons sur la figure ci-après les spectres infrarouges du chlorhydrate du triméthylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane obtenu d'une part par réduction du nitrosochlorure du triméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 (A) et d'autre part par réduction de l'oxime de la β(triméthylsilyl)propiophénone (B).


WAVELENGTH IN MICRONS
PERCENT TRANSMISSION
WAVENUMBER IN CM-1
CH3
CH3-Si-CH2-CH2-CH
CH3
NH2,HCl
A


WAVELENGTH IN MICRONS
PERCENT TRANSMISSION
WAVENUMBER IN CM-1
CH3
CH3-Si-CH2-CH2-CH
CH3
NH2,HCl
B

Nitrosochlorure du diméthyléthylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Préparation du nitrosochlorure

2,95 g de diméthyléthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dilués par 2 cm^3 de chloroforme sont refroidis à - 55º. Nous distillons 1,04 g de NOCl (excès 10 %). Nous abaissons la température à - 80º, nous ajoutons de l'éther de pétrole froid et nous filtrons au bout de 6 heures 1,6 g d'un solide blanc légèrement jaune, (Rdt = 41 %). Nous notons F = 91º-94º déc., F = 108º-110º déc. après lavage à l'éther. On observe la réaction de Liebermann mais non celle de Bamberger.

Analyse $C_{13}H_{20}ClNOSi$ (M = 269,5)

Dosage du chlore (calc. 13,17) :
Fusion oxydante à la bombe de Parr.

Subst. 76,3 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 7,25 cm^3 soit 13,52 % Cl

Action du méthoxyde de sodium.

Subst. 76,2 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 7,35 cm^3 soit 13,65 % Cl

Dosage de l'azote (calc. 5,19) :

Subst. 50,4 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,73 cm^3 soit 4,80 % N
Subst. 90 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,05 cm^3 soit 4,74 % N

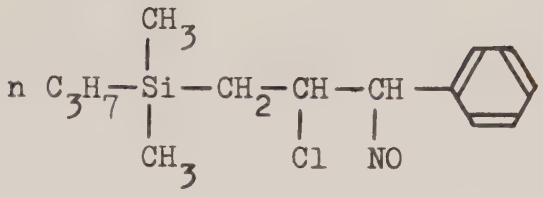
Dosage du silicium (calc. 10,39) :

Subst. 247 mg SiO_2 53 mg soit 10,01 % Si
Subst. 274,4 mg SiO_2 58,7 mg soit 9,99 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

Trouvé	57,76 57,92	% C	7,59 7,42	% H	12,68 12,89	% Cl	5,03 4,99 % N
Calculé	57,88	% C	7,43	% H	13,17	% Cl	5,19 % N

Nitrosochlorure du diméthyl n-propylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Préparation du nitrosochlorure

3,4 g de diméthyl n-propylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dilués par 1 cm^3 de chloroforme sont refroidis à - 55º. Nous distillons 1,1 g de NOCl (excès 10 %). Nous refroidissons à - 80º. Au bout de 6 heures nous ajoutons de l'éther de pétrole froid et nous filtrons 2 g d'un produit blanc (Rdt 45 %). Nous notons F = 86-88º5 avec décomposition. Si on lave le nitrosochlorure avec de l'éther anhydre, F = 93º-95º déc. Ce nitrosochlorure présente les deux réactions de Liebermann et de Bamberger.

Analyse $C_{14}H_{22}ClNOSi$ (M = 283,5) :

Dosage du chlore (calc. 12,52) :
Fusion oxydante à la bombe de Parr.

Subst. 182,5 mg $AgNO_3$(0,04 N) 15,95 cm^3 soit 12,41 % Cl

Action du méthoxyde de sodium.

Subst. 180,3 mg $AgNO_3$(0,04 N) 15,95 cm^3 soit 12,56 % Cl

Dosage de l'azote (calc. 4,94) :

Subst. 75,4 mg H_2SO_4(0,1 N) 2,56 cm^3 soit 4,76 % N
Subst. 95 mg H_2SO_4(0,1 N) 3,07 cm^3 soit 4,53 % N

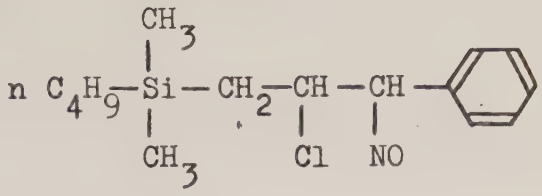
Dosage du silicium (calc. 9,88) :

Subst. 318,4 mg SiO_2 64,6 mg soit 9,47 % Si
Subst. 391,3 mg SiO_2 78,9 mg soit 9,42 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

Trouvé	59,26 58,92	% C	7,90 7,62	% H	12,07 12,29	% Cl	4,77 4,83 % N
Calculé	59,26	% C	7,72	% H	12,52	% Cl	4,94 % N

Nitrosochlorure du n-butyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Préparation du nitrosochlorure

2,2 g de n-butyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dilués par 1 cm^3 de chloroforme sont refroidis à - 55º. Nous distillons 0,69 g de NOCl (excès 10 %). Nous abaissons la température à - 80º et au bout de 6 heures nous ajoutons de l'éther de pétrole froid puis nous filtrons 0,7 g d'un solide blanc F = 86º-90º déc. avec un rendement de 25 %. Ce nitrosochlorure donne la réaction de Bamberger et celle de Liebermann.

Analyse $C_{15}H_{24}ClNOSi$ (M = 297,5)

Dosage du chlore (calc. 11,95) :
Fusion oxydante à la bombe de Parr.

Subst.	133,6 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	11,2 cm^3	soit	11,90 % Cl
Subst.	194 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	16,6 cm^3	soit	12,15 % Cl

Action du méthoxyde de sodium.

Subst.	159,5 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	13,5 cm^3	soit	12,02 % Cl
Subst.	105,8 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	9 cm^3	soit	12,08 % Cl

Action de la pipéridine.

Subst.	231,9 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	19,25 cm^3	soit	11,79 % Cl

Dosage de l'azote (calc. 4,7) :

Subst.	111,9 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	3,56 cm^3	soit	4,45 % N
Subst.	102,2 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	3,26 cm^3	soit	4,46 % N

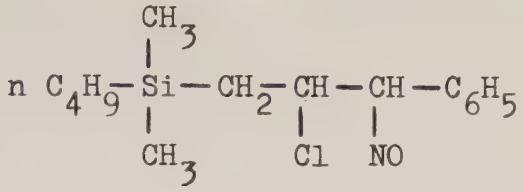
Dosage du silicium (calc. 9,41) :

Subst.	205,6 mg	SiO_2	42,5 mg	soit	9,65 % Si
Subst.	367,7 mg	SiO_2	73,6 mg	soit	9,35 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

Trouvé	60,62 60,60	% C	8 8,01	% H	11,64 11,59	% Cl	4,46 4,54	% N
Calculé	60,5	% C	8,07	% H	11,95	% Cl	4,7	% N

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure du n-butyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2



L'opération a été effectuée à partir de :

25,3 g de nitrosochlorure
Ni de 12 g d'alliage de Raney
1,7 g de magnésie
230 cm^3 de méthanol

Pression 25 atm. Température 75º C. Durée 6 heures.

Nous chassons le méthanol après avoir acidifié par l'acide chlorhydrique. Nous reprenons le résidu par de l'eau et par de l'éther. Nous extrayons trois fois à l'éther. L'évaporation de la solution éthérée nous conduit à 5,5 g de produits non salifiés. La solution aqueuse est évaporée au bain-marie. Le chlorhydrate brut est repris par de l'eau et par de l'éther, nous ajoutons de l'hydroxyde de sodium à 10 %. Nous filtrons les précipités des hydroxydes. Ces derniers sont bien lavés à l'éther. Nous extrayons la solution aqueuse à l'éther. La solution organique est séchée sur du sulfate de sodium.

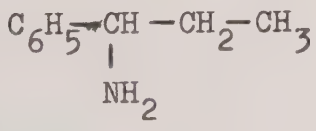
La distillation nous conduit à deux fractions

1) E_{31} = 108º5-110º5 2,1 g (amine non siliciée)
2) E_2 = 122º - 126º 2,6 g (amine siliciée)

et à 1 g de résidu noir.

Le rendement en amine non siliciée est de 18 %.
Le rendement en amine siliciée est de 12 %.

L'étude de la fraction 1 caractérise la phényl-1 propylamine.



n_D^{24} = 1,5178 ; d^{24} = 0,9308 ; R.M. trouvée = 43,93 (calc. 43,88)

Analyse $C_9H_{13}N$ (M = 135)

Dosage de l'azote (calc. 10,37) :

Subst. 132,3 mg H_2SO_4 (0,1 N) 9,35 cm^3 soit 9,89 % N

Dosage du silicium (calc. 0) :

Subst. 119,2 mg SiO_2 5,5 mg soit 2,15 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote :

Trouvé 80,14 % C 9,90 % H 9,80 % N

Calculé 80 % C 9,63 % H 10,37 % N

Nous avons benzoylé 0,9 g de la fraction 1 et nous avons obtenu 1,8 g de dérivé brut F = 93-102º. Au bout de trois cristallisations dans l'alcool nous obtenons un produit de point de fusion 106º-109º. Ce dérivé benzoylé est identique à celui que nous avons préparé à partir de l'amine non silicée isolée lors de l'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure du triméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2.

Nous avons préparé alors :

a) l'oxime de la benzylméthylcétone $C_6H_5-CH_2-CO-CH_3$ selon NEBER (159); nous dissolvons 26 g de benzylméthylcétone dans 133 cm^3 d'alcool, nous ajoutons 15,4 g d'acétate de sodium et 13,5 g de chlorure d'hydroxylaminium dissous dans 48 cm^3 d'eau. Nous mélangeons et nous laissons au repos 37 heures. Nous versons sur de la glace et nous extrayons à l'éther. Par évaporation, nous obtenons 22 g d'oxime brute qui, après quatre cristallisations dans l'éther de pétrole, donne 19 g de produit F = 68º-71º (Litt. 68º-70º) avec un rendement de 65 %.

b) nous avons hydrogéné cette oxime pour obtenir la phényl-1 propylamine-2 $C_6H_5-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3$

19 g d'oxime
Ni de 10 g d'alliage de Raney
220 cm^3 de CH_3OH

Pression 60 atm. Température 75º C. Durée 6 heures.

Nous isolons 12,3 g d'amine $E_{19,5}$ = 93º5-95º5 avec un rendement de 70 % (n_D^{21} = 1,5188).

Nous avons benzoylé 2 g de cette amine et nous avons obtenu après cristallisation 1,3 g de dérivé caractéristique fondant à 131º5-132º5.

L'épreuve de la fusion du mélange de ce dérivé benzoylé avec celui obtenu à partir de l'amine non siliciée isolée lors de la synthèse du n-butyldiméthylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane donne une dépression.

Nous avons alors préparé :

a) l'oxime de la propiophénone $C_6H_5-CO-CH_2-CH_3$

Selon TRAPESONZJANZ (158) nous faisons bouillir un mélange de 26,8 g de propiophénone, de 13,9 g de chlorure d'hydroxylaminium, de 10,6 g de carbonate de sodium, de 200 cm^3 d'alcool à 95 % et de 50 cm^3 d'eau pendant 6 heures. Nous chassons l'alcool. Nous reprenons par de l'éther et nous lavons avec de l'eau. Nous distillons 23 g d'oxime qui cristallise au réfrigérateur, E_2= 115º-117º, F = 42º-47º [Litt. F = 53º-54º ; E_{38}= 168º ; E_{760} = 245º-246º déc.].

b) Nous avons hydrogéné cette oxime pour obtenir la phényl-1 propylamine $C_6H_5-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

23 g d'oxime
Ni de 10 g d'alliage de Raney
230 cm^3 de méthanol.

Pression 57 atm. Température 70º C. Durée 6 heures.

Nous isolons 16,1 g d'amine $E_{29,5}$= 102º5-103º5 avec un rendement de 77 % ; n_D^{22}= 1,5184 [Litt. n_D^{20}= 1,5206 (160)].

Nous avons préparé le benzoylamino-1 phényl-1 propane à partir de 2,8 g d'amine ce qui donne 5 g de dérivé brut F = 98º-105º. Après deux cristallisations dans l'alcool nous avons 3,3 g de benzoylamino-1 phényl-1 propane $C_6H_5-\underset{\underset{NH-CO-C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

F = 107º-108º5.

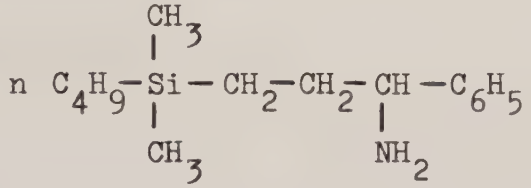
Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote :

Trouvé 80,39 % C 6,90 % H 6,36 % N

Calculé pour $C_{16}H_{17}NO$ (M = 239) :
80,33 % C 7,11 % H 5,86 % N

Ce dérivé caractéristique de la phényl-1 propylamine ne donne pas de dépression du point de fusion en mélange avec le dérivé benzoylé de l'amine non siliciée obtenue lors de l'hydrogénation du nitrosochlorure du n-butyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2.

De même l'étude de la fraction 2 obtenue lors de la distillation des produits salifiés isolés par la réduction du nitrosochlorure du n-butyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 caractérise le n-butyldiméthylsilyl-1 phényl-3 amino-3 propane.



n_D^{23} = 1,5035 ; d^{23} = 0,9056 ; R.M. trouvée = 81,35 (calc. 81,29)

Analyse $C_{15}H_{27}NSi$ (M = 249)

Détermination de la masse molaire :

1) Cryoscopie dans le benzène.

Subst.	0,0859 g	Benzène	8,8509 g	Δt = 0º205	soit M = 242,4
Subst.	0,0723 g	Benzène	8,8934 g	Δt = 0º17	soit M = 244,8
Subst.	0,1274 g	Benzène	8,8934 g	Δt = 0º30	soit M = 244,5

2) Dosage à l'aide de l'acide perchlorique.

Subst.	89,3 mg	$HClO_4$ (0,1 N)	3,7 cm^3	soit M = 243,5
Subst.	131,9 mg	$HClO_4$ (0,1 N)	5,43 cm^3	soit M = 242,9

Dosage de l'azote (calc. 5,62) :

Subst.	113,6 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	4,65 cm^3	soit 5,73 % N
Subst.	119,7 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	4,88 cm^3	soit 5,71 % N

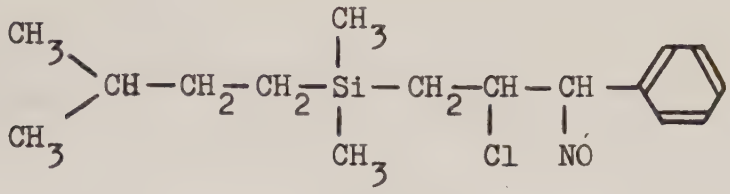
Dosage du silicium (calc. 10,24) :

Subst.	221,3 mg	SiO_2	47,6 mg	soit 10,04 % Si
Subst.	299,5 mg	SiO_2	64,3 mg	soit 10,03 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote :

Trouvé	73,62 73,84	% C	10,98 10,80	% H	5,94 5,89	% N
Calculé	72,29	% C	10,84	% H	5,62	% N

Nitrosochlorure du diméthylisoamylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Préparation du nitrosochlorure

5,8 g de diméthylisoamylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dilués par 2 cm^3 de chloroforme sont refroidis à - 55º. Nous distillons 1,8 g de NOCl (excès 16 %). Nous abaissons la température à - 80º et nous filtrons au bout de 6 heures, après avoir ajouté de l'éther de pétrole froid, 3,4 g d'un solide blanc avec un rendement de 46 %. Nous notons que le produit fond avec décomposition à 102º-104º. Nous remarquons que ce nitrosochlorure présente les réactions de Liebermann et de Bamberger.

Analyse $C_{16}H_{26}ClNOSi$ (M = 311,5)

Dosage du chlore (calc. 11,40) :
Fusion oxydante à la bombe de Parr.

Subst.	150 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	11,75 cm^3	soit	11,12 % Cl
Subst.	169,1 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	13,3 cm^3	soit	11,17 % Cl

Action du méthoxyde de sodium.

Subst.	159,9 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	12,8 cm^3	soit	11,37 % Cl

Action de la pipéridine.

Subst.	179,7 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	14,15 cm^3	soit	11,18 % Cl

Dosage de l'azote (calc. 4,49) :

Subst.	157,3 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	4,41 cm^3	soit	3,95 % N
Subst.	124,2 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	3,49 cm^3	soit	3,93 % N

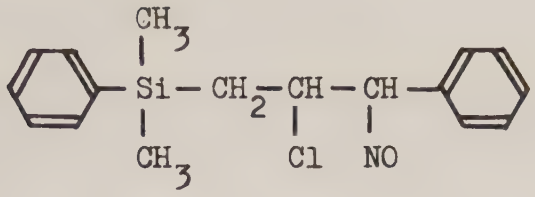
Dosage du silicium (calc. 8,99) :

Subst.	438,8 mg	SiO_2	85,1 mg	soit	9,06 % Si
Subst.	333,3 mg	SiO_2	64,3 mg	soit	9,01 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

Trouvé	61,08 61,59	% C	8,32 8,44	% H	11,41 11,34	% Cl	4,47 4,37	% N
Calculé	61,64	% C	8,35	% H	11,4	% Cl	4,49	% N

Nitrosochlorure du diméthylphénylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Préparation du nitrosochlorure

4,7 g de diméthylphénylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dilués par 1 cm^3 de chloroforme sont refroidis à - 55º. Nous distillons 1,34 g de NOCl (excès 10 %). Nous abaissons la température à - 70º. Nous filtrons au bout de 8 heures, la température ayant été maintenue entre -60 et-70º. Nous obtenons 4,1 g d'un solide blanc avec un rendement de 69 %, F = 91-94º déc., F = 99º5-101º5 déc. après lavage à l'éther. Nous notons que pour ce nitrosochlorure la réaction de Liebermann et la réaction de Bamberger ont lieu.

Analyse $C_{17}H_{20}ClNOSi$ (M = 317,5)

Dosage du chlore (calc. 11,18) :
Fusion oxydante à la bombe de Parr.

Subst.	167,2 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	12,9 cm^3	soit	10,95 % Cl
Subst.	111,4 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	8,62 cm^3	soit	10,99 % Cl
Subst.	109,5 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	8,62 cm^3	soit	11,17 % Cl

Action du méthoxyde de sodium.

Subst.	104,2 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	8,3 cm^3	soit	11,3 % Cl

Action de la pipéridine.

Subst. 2,6303 g, solution étendue à 250 cm^3, prélèvement 25 cm^3 $AgNO_3$(0,04 N) 19,45 cm^3 soit 10,50 % Cl.

Dosage de l'azote (calc. 4,41) :

Subst.	181,7 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	5,60 cm^3	soit	4,32 % N
Subst.	160,4 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	4,82 cm^3	soit	4,2 % N

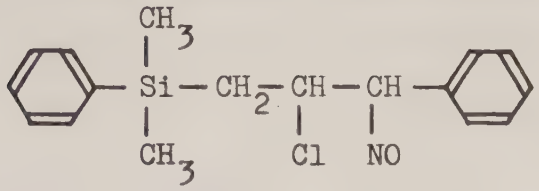
Dosage du silicium (calc. 8,82) :

Subst.	353,2 mg	SiO_2	67,3 mg	soit	8,90 % Si
Subst.	270,7 mg	SiO_2	51,90 mg	soit	8,95 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

Trouvé	64,12 64,10	% C	6,31 6,36	% H	10,87 11	% Cl	4,21 4,17	% N
Calculé	64,25	% C	6,30	% H	11,18	% Cl	4,41	% N

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure du diméthylphénylsilyl-1 phényl-3 propène-2



L'opération a été effectuée à partir de :

19,3 g de nitrosochlorure
Ni de 12 g d'alliage de Raney
330 cm^3 de méthanol
1,2 g de magnésie

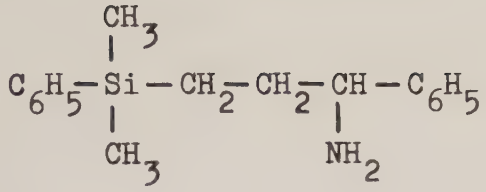
Pression 40,5 atm. Température 87º C. Durée 4 heures.

Nous chassons le méthanol après avoir acidifié à l'aide d'acide chlorhydrique. Nous reprenons le résidu par de l'eau et par de l'éther. Nous extrayons la solution aqueuse trois fois à l'éther. L'évaporation de la solution éthérée nous conduit à 4,8 g de partie non salifiée. La partie salifiée est évaporée au bain-marie. Le chlorhydrate brut est repris par de l'eau et par de l'éther, nous ajoutons de la soude caustique à 10 % et nous filtrons le précipité des hydroxydes. Ces derniers sont bien lavés à l'éther. Nous décantons la couche éthérée et extrayons encore la couche aqueuse à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium. La distillation nous donne :

a) 1 g E_5= 75º-180º
b) 1,6 g d'une fraction E_5= 185º-192º
c) 2,5 g d'une fraction E_5= 225º-231º (non identifiée)
d) 0,5 g d'un résidu non distillé.

L'étude de la deuxième fraction E_5= 185º-192º indique que nous sommes en présence du diméthylphénylsilyl-1 phényl-3

amino-3 propane :



Le rendement de l'opération est de 10 %.

n_D^{20} = 1,5468 ; d^{21} = 0,9868 ; R.M. trouvée = 86,56 (calc. 87,22).

Analyse $C_{17}H_{23}NSi$ (M = 269)

Détermination de la masse molaire :

1) Cryoscopie dans le benzène.

Subst. 0,0805 g Benzène 9,2499 g Δt = 0°17 soit M = 262,2
Subst. 0,1387 g Benzène 9,2499 g Δt = 0°285 soit M = 269,4

2) Dosage à l'aide de l'acide perchlorique.

Subst. 84,7 mg $HClO_4$ (0,1 N) 3,31 cm^3 soit M = 254,4
Subst. 109,2 mg $HClO_4$ (0,1 N) 4,32 cm^3 soit M = 252,7

Dosage de l'azote (calc. 5,20) :

Subst. 82,9 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,52 cm^3 soit 5,94 % N
Subst. 48,2 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,87 cm^3 soit 5,43 % N

Dosage du silicium (calc. 10,41) :

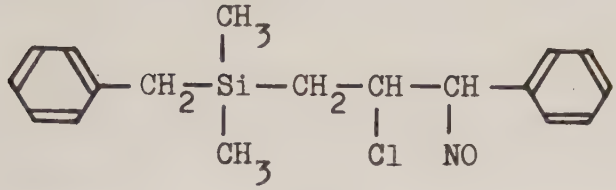
Subst. 160,5 mg SiO_2 32,2 mg soit 9,36 % Si
Subst. 183,7 mg SiO_2 39,7 mg soit 10,09 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote :

Trouvé	74,28 74,22	% C	8,77 8,86	% H	5,91 5,76 % N
Calculé	75,84	% C	8,55	% H	5,20 % N

Il semble que cette amine renferme nettement de l'amine non siliciée. Nous n'avons pu isoler le dérivé benzoylé.

Nitrosochlorure du benzyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Préparation du nitrosochlorure

3,5 g de benzyldiméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dilués par 2 cm^3 de chloroforme sont refroidis à - 55º - 60º. Nous distillons 0,96 g de NOCl (excès 10 %). Nous abaissons la température à - 80º. Nous filtrons au bout de 6 heures, la température étant maintenue vers - 60º - 70º. Nous obtenons 3,2 g d'un solide blanc avec un rendement de 73 %, F = 101-105º avec décomposition. Nous notons que pour ce nitrosochlorure la réaction de Liebermann et la réaction de Bamberger sont nettes.

Analyse $C_{18}H_{22}ClNOSi$ (M = 331,5)

Dosage du chlore (calc. 10,71) :
Fusion oxydante à la bombe de Parr.

Subst. 134 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	10,25 cm^3	soit	10,86 % Cl
Subst. 130,2 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	10,45 cm^3	soit	11,31 % Cl
Subst. 145,4 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	11,5 cm^3	soit	11,23 % Cl

Action du méthoxyde de sodium.

Subst. 159,6 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	12,4 cm^3	soit	11,03 % Cl
Subst. 174 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	13,45 cm^3	soit	10,98 % Cl

Dosage de l'azote (calc. 4,22) :

Subst. 127,1 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	3,57 cm^3	soit	3,93 % N
Subst. 120,1 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	3,37 cm^3	soit	3,92 % N

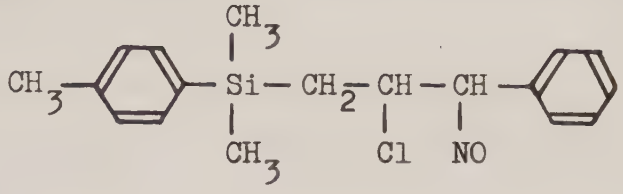
Dosage du silicium (calc. 8,45) :

Subst. 378,8 mg	SiO_2	65,7 mg	soit	8,10 % Si
Subst. 329,8 mg	SiO_2	58 mg	soit	8,21 % Si
Subst. 616,9 mg	SiO_2	107,2 mg	soit	8,11 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

Trouvé	64,80 64,55	% C	6,45 6,71	% H	10,82 10,95	% Cl	4,11 3,92	% N
Calculé	65,15	% C	6,63	% H	10,71	% Cl	4,22	% N

Nitrosochlorure du diméthyl p-tolylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Préparation du nitrosochlorure

4,1 g de diméthyl p-tolylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dilués par 2 cm^3 de chloroforme sont refroidis à - 55º - 60º. Nous distillons 1,2 g de NOCl (excès 10 %). Nous abaissons la température à - 80º. Nous maintenons la température entre - 60º et - 70º pendant 48 heures puis nous filtrons après avoir ajouté 10 cm^3 d'éther anhydre. Nous obtenons 2,1 g d'un solide blanc avec un rendement de 41 %, F = 108º5-110º déc. Nous notons que pour ce nitrosochlorure la réaction de Liebermann et la réaction de Bamberger sont nettes.

Analyse $C_{18}H_{22}ClNOSi$ (M = 331,5)

Dosage du chlore (calc. 10,71) :
Fusion oxydante à la bombe de Parr.

Subst. 133 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	9,9 cm^3	soit	10,57 % Cl
Subst. 138,3 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	10,3 cm^3	soit	10,57 % Cl

Action du méthoxyde de sodium.

Subst. 125,6 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	9,9 cm^3	soit	11,19 % Cl

Action de la pipéridine.

Subst. 107,4 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	8,05 cm^3	soit	10,64 % Cl

Dosage de l'azote (calc. 4,22) :

Subst. 62,9 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	1,72 cm^3	soit	3,83 % N
Subst. 75,4 mg	H_2SO_4 (0,1 N)	2,95 cm^3	soit	3,93 % N

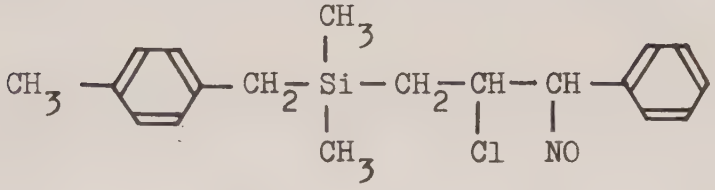
Dosage du silicium (calc. 8,45) :

Subst. 217,9 mg	SiO_2	39,4 mg	soit	8,44 % Si
Subst. 278,2 mg	SiO_2	51,9 mg	soit	8,71 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

Trouvé	65,87 % C 65,69 % C	7,20 % H 6,83 % H	10,74 % Cl 10,94 % Cl	4,05 % N 4,23 % N
Calculé	65,15 % C	6,63 % H	10,71 % Cl	4,22 % N

Nitrosochlorure du diméthyl p-xylylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Préparation du nitrosochlorure

6,8 g de diméthyl p-xylylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dilués par 10 cm^3 d'éther anhydre sont refroidis à - 55º - 60º. Nous distillons 1,8 g de NOCl (excès 10 %). Nous abaissons la température à - 80º. Nous filtrons au bout de 48 heures après avoir ajouté 10 cm^3 d'éther anhydre, la température ayant été maintenue aux environs de - 60º. Nous obtenons 0,85 g d'un solide blanc avec un rendement de 10 %, F = 100º5-103º5 avec décomposition. Nous notons que pour ce nitrosochlorure la réaction de Liebermann et la réaction de Bamberger ont lieu.

Analyse $C_{19}H_{24}ClNOSi$ (M = 345,5)

Dosage du chlore (calc. 10,27) :
Fusion oxydante à la bombe de Parr.

Subst. 129,7 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	8,95 cm^3	soit	9,8 % Cl

Action du méthoxyde de sodium.

Subst. 97,9 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	7,2 cm^3	soit	10,44 % Cl
Subst. 77,7 mg	$AgNO_3$ (0,04 N)	5,75 cm^3	soit	10,50 % Cl

Action de la pipéridine.

Subst. 87,1 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 6,05 cm^3 soit 9,86 % Cl

Dosage de l'azote (calc. 4,05) :

Subst. 93,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,8 cm^3 soit 2,69 % N
Subst. 69,8 mg H_2SO_4 (0,1 N) 1,53 cm^3 soit 3,06 % N

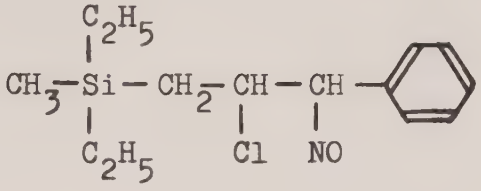
Dosage du silicium (calc. 8,1) :

Subst. 205,6 mg SiO_2 35,9 mg soit 8,15 % Si
Subst. 224,6 mg SiO_2 39,2 mg soit 8,15 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

Trouvé	65,90 65,58 % C	6,98 7,27 % H	10,28 10,49 % Cl	4,14 4,29 % N
Calculé	65,99 % C	6,95 % H	10,27 % Cl	4,05 % N

Nitrosochlorure du diéthylméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2



Préparation du nitrosochlorure

3,9 g de diéthylméthylsilyl-1 phényl-3 propène-2 dilués par 6,5 cm^3 d'éther anhydre sont refroidis à - 55º - 60º. Nous distillons 1,5 g de NOCl (excès 10 %). Nous portons à - 80º. Nous filtrons au bout de 6 heures, après avoir ajouté 10 cm^3 d'éther anhydre, la température ayant été maintenue aux environs de - 60º, 3,1 g d'un solide blanc, F = 95º-98º déc. (Rdt = 59 %). Nous notons que pour ce nitrosochlorure la réaction de Liebermann et la réaction de Bamberger sont nettes.

Analyse $C_{14}H_{22}ClNOSi$ (M = 283,5)

Dosage du chlore (calc. 12,52) :
Fusion oxydante à la bombe de Parr.

Subst. 132,5 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 11,5 cm^3 soit 12,32 % Cl

Action du méthoxyde de sodium.

Subst. 136,9 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 12,25 cm^3 soit 12,71 % Cl

Action de la pipéridine.

Subst. 97,8 mg $AgNO_3$ (0,04 N) 8,5 cm^3 soit 12,34 % Cl

Dosage de l'azote (calc. 4,94) :

Subst. 100 mg H_2SO_4 (0,1 N) 2,42 cm^3 soit 3,38 % N
Subst. 139,7 mg H_2SO_4 (0,1 N) 3,53 cm^3 soit 3,53 % N

Dosage du silicium (calc. 9,88) :

Subst. 413,3 mg SiO_2 84,5 mg soit 9,55 % Si
Subst. 250,6 mg SiO_2 51,2 mg soit 9,54 % Si

Dosage du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'azote :

Trouvé	58,32 / 58,35 % C	8,04 / 7,86 % H	12,75 / 12,53 % Cl	4,83 / 4,85 % N
Calculé	59,26 % C	7,72 % H	12,52 % Cl	4,94 % N

QUATRIEME PARTIE

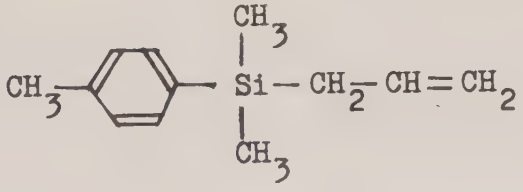
ETUDE SPECTRALE

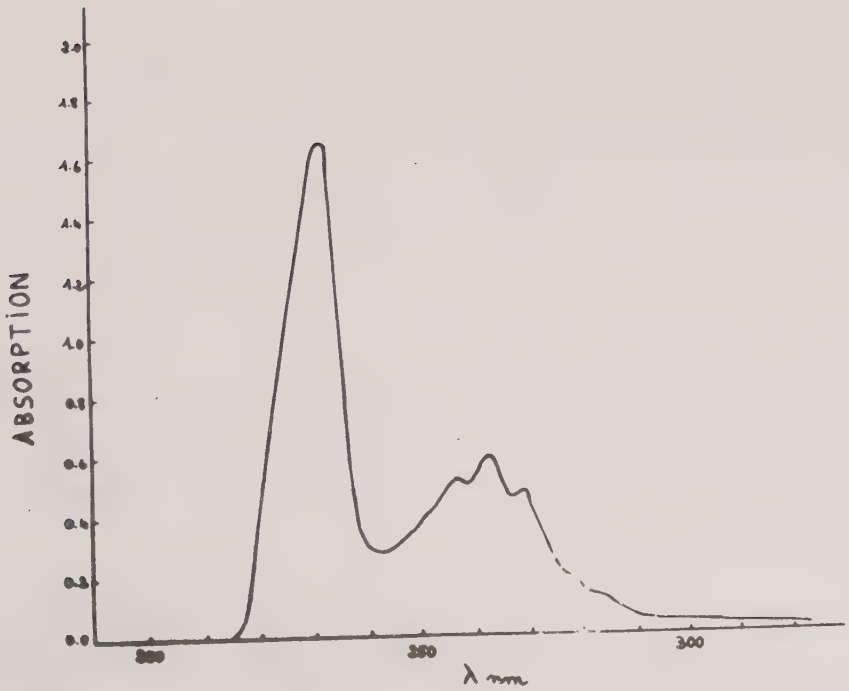
SPECTRES ULTRAVIOLETS

A. Silanes à chaîne éthylénique :

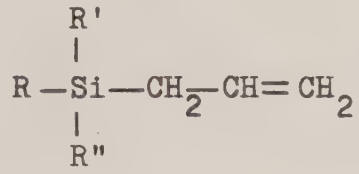
1) Allylsilanes.

Ces silanes présentant une double liaison éthylénique sont caractérisés par une absorption faible. Le coefficient d'absorption molaire ε est un peu plus élevé lorsqu'un noyau benzénique se trouve dans la molécule. Dans ce dernier cas, nous trouvons la bande B caractéristique du benzène. Voici par exemple le spectre de l'allyldiméthyl p-tolylsilane :





Nous rassemblons dans le tableau suivant les valeurs des longueurs d'onde et des coefficients d'absorption molaire les plus caractéristiques des spectres U.V. des allylsilanes (le solvant utilisé est l'heptane).



R	R' = R"	λ_1 nm ε_1	λ_2 nm ε_2	λ_3 nm ε_3	λ_4 nm ε_4
CH_3	CH_3	226,5 28	261,5 15		
n C_4H_9	CH_3	226,5 520	262,5 990	268,5 990	
iso C_5H_{11}	CH_3	230 47	258 48		
$C_6H_5-CH_2$	CH_3	233 360	260 320	266,5 395	273,5 330
$CH_3-C_6H_4$	CH_3	232,5 820	257 250	263 290	269 240
$CH_3-C_6H_4-CH_2$	CH_3	227 8124	270 1386		

SHORYGIN (161) a tracé le spectre U.V. de l'allyltriméthylsilane et a indiqué que le maximum d'absorption se trouve à 192 nm avec un ε à $\sim$10000. Nos spectres sont étudiés entre 200 et 325 nm, la partie que nous observons dans ce cas là est vraisemblablement une fin d'absorption.

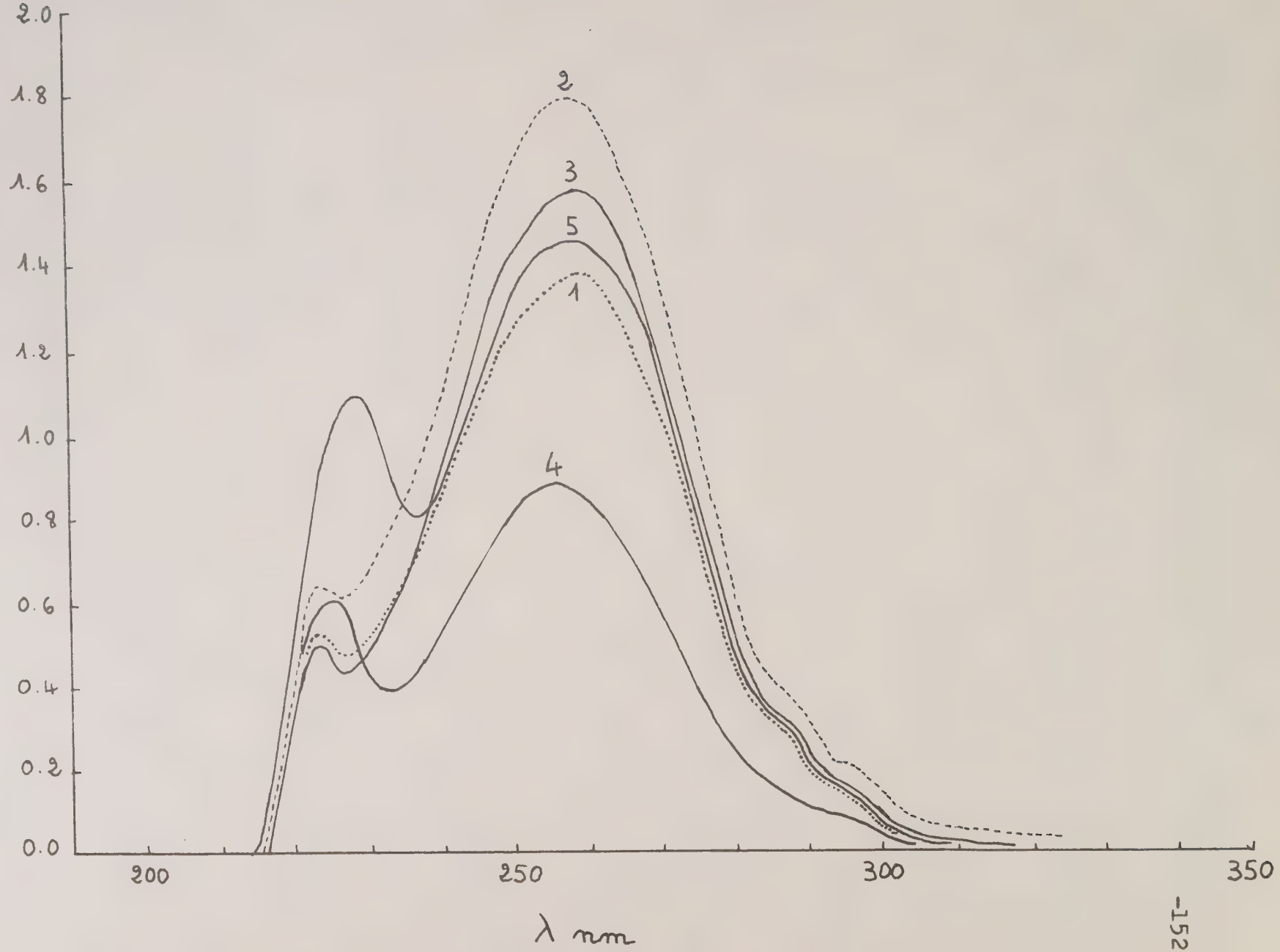
2) Cinnamylsilanes.

Les cinnamylsilanes sont caractérisés par une forte bande d'absorption dans la région 250-260 nm. Il semble que la bande B soit recouverte par la bande K. Dans le tableau suivant nous rassemblons les longueurs d'onde correspondant aux maximums les plus

marqués et les coefficients d'absorption molaire pour quelques-uns d'entre eux. Nous constatons une bonne concordance de la position des différentes bandes d'absorption. Le solvant utilisé est l'heptane.

R	R'= R"	λ_1 nm ε_1	λ_2 nm ε_2	Spectre Nº
CH_3	CH_3	222,5 4316	258,5 11912	1
n C_4H_9	CH_3	223 6858	258 19396	2
iso C_5H_{11}	CH_3	223 5416	258 15898	3
CH_3-C_6H_4	CH_3	225 3658	256 10616	4
CH_3-C_6H_4-CH_2	CH_3	229 11880	257,5 15768	5

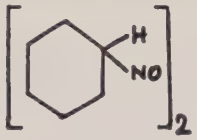
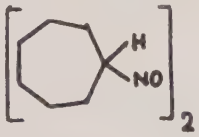
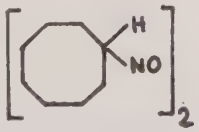
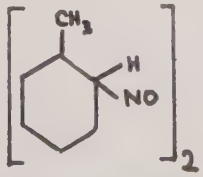
Nous avons reproduit ces spectres sur la même figure


2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
ABSORPTION
200
250
300
350
λ nm
1
2
3
4
5

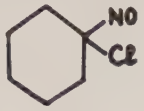
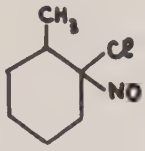
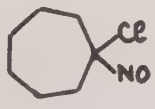
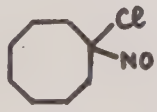
B. Nitrosochlorures des silanes à chaîne éthylénique :

L'étude des dérivés nitrosés par spectrographie ultraviolette n'a pas reçu beaucoup d'attention, cependant il apparaît d'après les données de la littérature, que la bande vers 300 nm correspond à la forme dimère et la bande aux environs de 665 nm à la forme monomère (162).

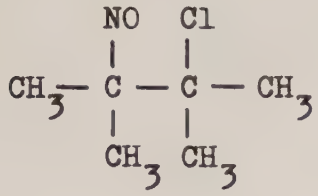
Ainsi, l'étude du spectre électronique de certains dérivés nitrosés dimères, par MÜLLER (163), nous apporte cette information. Si nous considérons le tableau ci-dessous, nous trouvons cette bande se situant vers 300 nm.

Composés	λ max nm	ε max	Solvant
 bis-nitrosocyclohexane	294	6850	cyclohexane
$[C_6H_5-CH_2-NO]_2$ bis ω-nitrosotoluène	296	12200	chloroforme
$[(CH_3-CH_2-CH_2)_2\ CHNO]_2$ bis-4 nitroso n heptane	298	9000	cyclohexane
 bis-nitrosocycloheptane	288	9400	méthanol
 bis-nitrosocyclooctane	287	8620	méthanol
 bis-nitroso-1 méthyl-2 cyclohexane	292	5950	méthanol

Les études de MÜLLER (164) sur les dérivés gem chloronitrosés mettent en évidence une bande dans la région 640-680 nm correspondant à un composé nitrosé monomère.

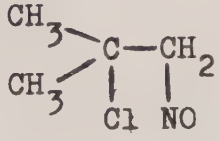
Composés	λ_{max} nm	ε_{max}	Solvant
 chloro-1 nitroso-1 cyclohexane	655	22	cyclohexane
$(CH_3-CH_2-CH_2)-CH<^{NO}_{Cl}$ chloro-4 nitroso-4 n heptane	660	16,2	éthanol
 chloro-1 nitroso-1 méthyl-2 cyclohexane	680	11,2	éthanol
chloro-1 nitroso-1 cyclopentane	640	44	cyclohexane
 chloro-1 nitroso-1 cycloheptane	680	7	cyclohexane
 chloro-1 nitroso-1 cyclooctane	680	7	cyclohexane

En ce qui concerne l'étude des spectres ultraviolets des nitrosochlorures, nous trouvons les travaux faits dans le visible par HAMMICK et LISTER en 1937 (165), sur le nitrosochlorure du tétraméthyléthylène



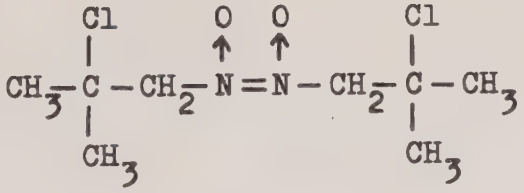
$\lambda_{max} = 690$; $\varepsilon = 18$ (benzène)

Puis PRILL (136) déclare s'appuyer sur les caractéristiques d'absorption du spectre ultraviolet du nitrosochlorure de l'isobutylène

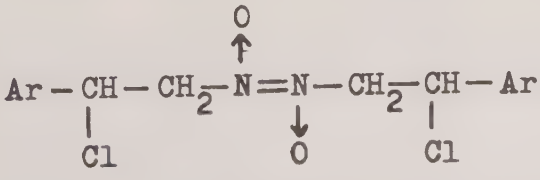


pour considérer ce solide comme

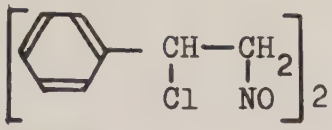
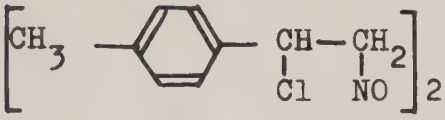
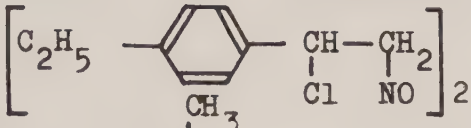
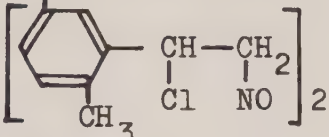
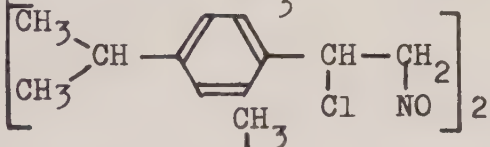
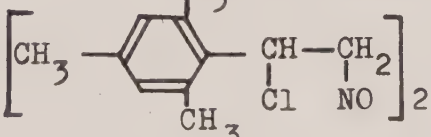
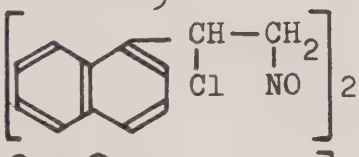
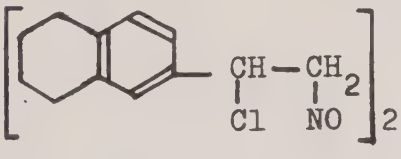
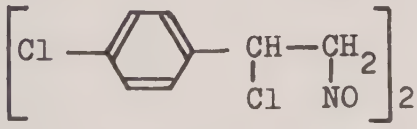
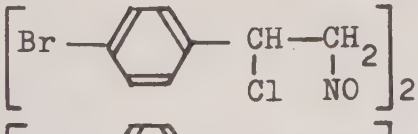
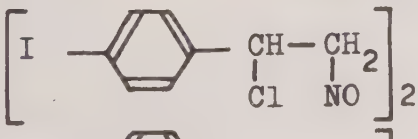
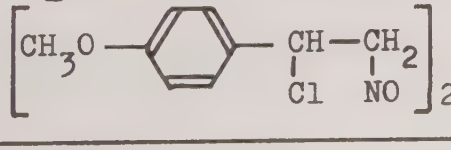
un dérivé bis-nitrosé, que CROWDER (166) écrivait déjà



PRITZKOW (167) étudie les spectres U.V. des nitrosochlorures du styrolène et de ses dérivés dans le benzène et trouve une bande aux environs de 300 nm ($\log \varepsilon = 3{,}9\text{-}4{,}0$) caractérisant un dimère dont il écrit la formule de la façon suivante :



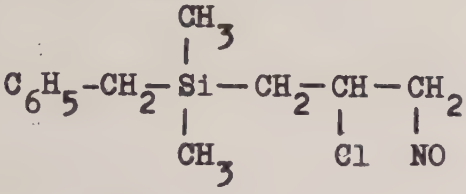
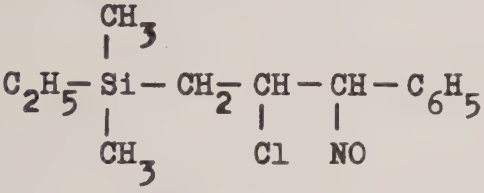
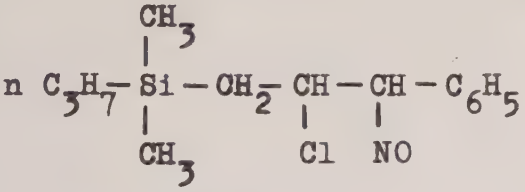
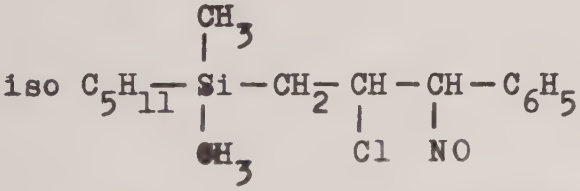
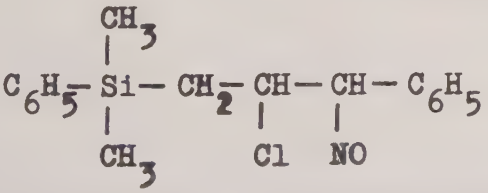
Nous rassemblons ces résultats dans le tableau suivant :

Nitrosochlorures	λ_{max} nm
	305
	305
	305
	300
	305
	305
	292
	305
	305
	305
	300
	305

Les spectres des nitrosochlorures des silanes à chaîne éthylénique mettent bien en évidence la bande caractéristique aux environs de 300 nm.

Nous rassemblons dans le tableau suivant les longueurs d'onde et les coefficients d'absorption molaire ε caractéristiques des spectres ultraviolets des nitrosochlorures (solvant : chloroforme).

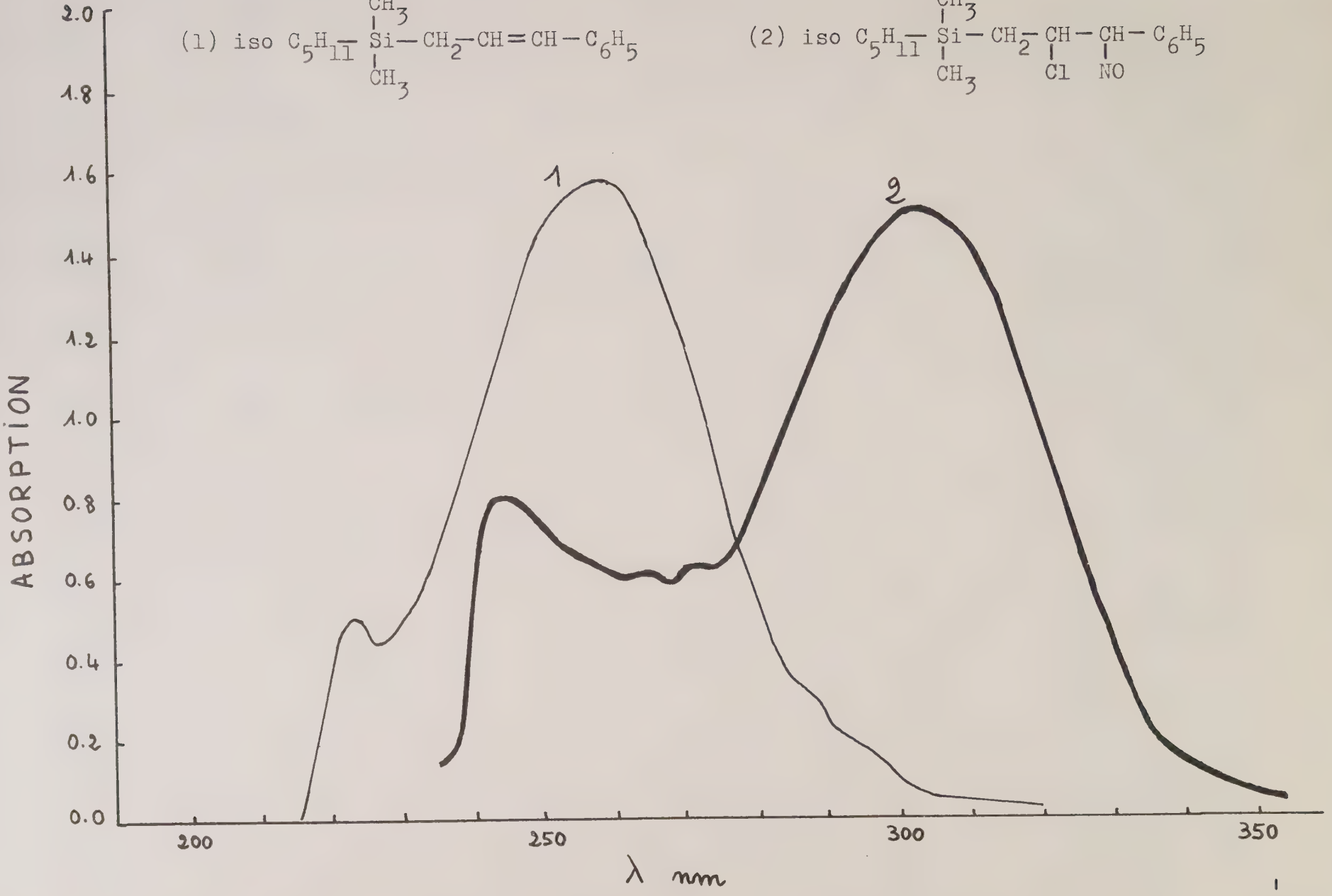
Ces spectres ont été enregistrés au laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences de Neuchâtel.

Nitrosochlorure	λ nm	ε
	λ = 298	ε = 5000
	λ = 303	ε = 19300
	λ = 303	ε = 5800
	λ = 303,5	ε = 19500
	λ = 301,5	ε = 4280

La figure suivante représente les spectres U.V. d'un cinnamylsilane et de son nitrosochlorure.

(1) iso $C_5H_{11}-Si(CH_3)_2-CH_2-CH=CH-C_6H_5$

(2) iso $C_5H_{11}-Si(CH_3)_2-CH_2-CH(Cl)-CH(NO)-C_6H_5$

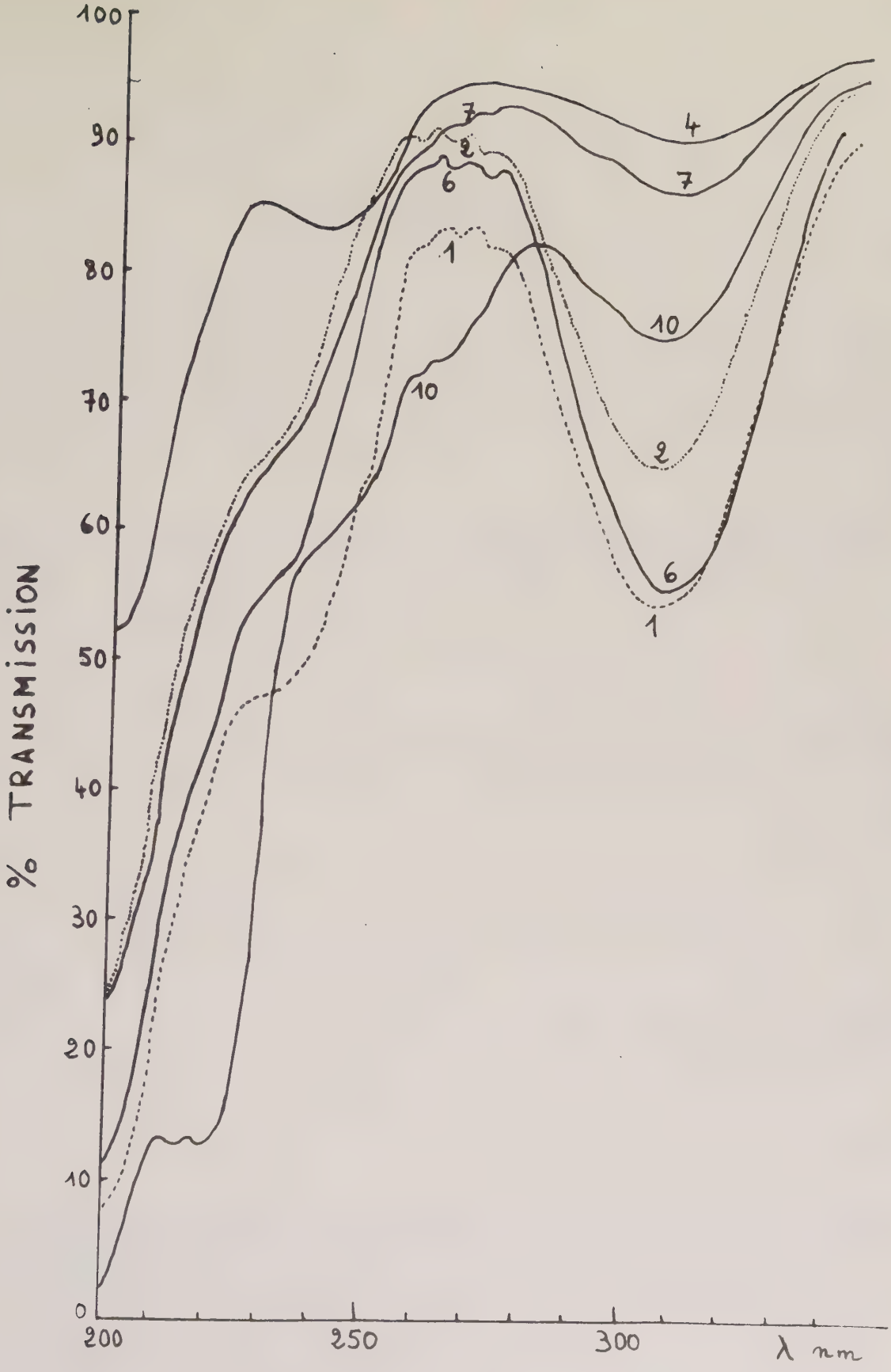


Nous avons aussi étudié à l'aide du spectrophotomètre DBG Beckman le spectre de nos nitrosochlorures dans l'heptane en ne considérant que l'aspect qualitatif de ces recherches. Nous avons travaillé en transmission et nous avons constaté que le minimum de transmission correspondant au groupement nitroso se situait de façon constante de 305 à 307 nm pour les nitrosochlorures des cinnamylsilanes et à 301 nm pour celui de l'allylbenzyldiméthylsilane. Dans le tableau qui suit nous notons les longueurs d'onde caractéristiques correspondant aux minimums de transmission.

$R-\underset{R''}{\overset{R'}{Si}}-CH_2-\underset{Cl}{CH}-\underset{NO}{CH}-C_6H_5$		λ_1 nm	λ_2 nm	λ autres bandes	Nº du spectre
R	R' = R''				
CH_3	CH_3	232,7	305,1	-	1
C_2H_5	CH_3	228	306	-	2
n C_3H_7	CH_3	235,6	305,9	-	3
CH_3	C_2H_5	238,9	305,4	-	4
n C_4H_9	CH_3	232,5	305,1	-	5
iso C_5H_{11}	CH_3	232,3	306,7	-	6
C_6H_5	CH_3	240,5	305,4	-	7
$C_6H_5-CH_2$	CH_3	242,3	306,8	219,2	8
$CH_3-C_6H_4$	CH_3	240,4	304,8	222,8	9
$CH_3-C_6H_4-CH_2$	CH_3	241,8	305,8	226,2	10
$C_6H_5-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-CH_2-\underset{Cl}{CH}-\underset{NO}{CH_2}$		221,2	301	-	11

La figure suivante représente les spectres 1,2,4,6,7 et 10.

La spectrophotométrie ultraviolette nous permet donc de considérer nos nitrosochlorures comme des composés bimoléculaires.


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
% TRANSMISSION
200
250
300
λ nm
4
7
2
6
1
10
10
2
6
1

SPECTRES INFRAROUGES

Pour l'étude des spectres infrarouges nous avons fait appel à des ouvrages comme ceux de BELLAMY (168), de CROSS (169), de DYER (170), de SILVERSTEIN (171) et de WILLIAMS et FLEMING (172), mais aussi à des travaux spécialisés en chimie organosilicique comme ceux de MM. CALAS, FRAINNET et VALADE (173), de KRIEGSMANN (174), de CHUMAEVSKII (175) et de SMITH (176).

Les spectres infrarouges des substances liquides ont été faits à l'aide de films capillaires, ceux des produits solides ont été enregistrés à partir de pastilles de bromure de potassium.

A. SILANES A CHAINE ETHYLENIQUE

1) Allylsilanes :

Pour l'étude de ces composés nous avons utilisé les données de A.A. PETROV (177) et CHUMAEVSKII (175) sur les fréquences d'absorption du groupement allyle lié à un atome de silicium.

A.A. PETROV		CHUMAEVSKII	
ν (C-H) de $=CH_2$	3080 cm^{-1}		
ν (C=C)	1637 cm^{-1}	ν (C=C) allyle	1625-1635 cm^{-1}
γ (C-H) de CH=	992 cm^{-1}	ν (C-H) de $=CH_2$	3070-3080 cm^{-1}
γ (C-H) de $=CH_2$	928 cm^{-1}		

Si nous considérons les spectres des différents allylsilanes que nous avons synthétisés, nous constatons qu'ils présentent entre eux bien des ressemblances.

Spectre 1 allyldiméthyl n-butylsilane
Spectre 2 allyldiméthylisoamylsilane
Spectre 3 allyldiméthyl p-tolylsilane
Spectre 4 allylbenzyldiméthylsilane
Spectre 5 allyldiméthyl p-xylylsilane

Dans le tableau suivant, nous groupons les bandes communes à tous les allylsilanes.

Spectre	1 (cm^{-1})	2 (cm^{-1})	3 (cm^{-1})	4 (cm^{-1})	5 (cm^{-1})
ν (Si-C)	690	690	690	690	690
r(CH_3) de $Si(CH_3)_2$	837 810-820	837 808	832 812	835 -	837 810
γ(C-H) de = CH_2	927	927	927	927	927
γ(C-H) de CH=	985	985	987	987	987
δ_s(CH_3) de $Si(CH_3)_2$	1245	1245	1245	1245	1245
ν (C=C)	1627	1627	1627	1627	1627
ν(C-H) aliph.	2850-3000	2850-3000	2850-3000	2850-3000	2850-3000
ν(C-H) de = CH_2	3078	3078	3068	3078	3075

A 690 cm^{-1} nous trouvons une bande d'absorption variable que nous pouvons considérer comme une vibration de valence ν(Si-C). A 837 cm^{-1} nous avons une bande correspondant à une vibration de balancement (rocking) r(CH_3) de $Si(CH_3)_2$ ainsi que celle marquée par un épaulement entre 800 et 815 cm^{-1}. Cette bande devient large dans le cas des spectres 4 et 5. A 927 et 985 cm^{-1} nous rencontrons deux bandes d'intensité moyenne, la première correspond à la vibration de déformation γ(C-H) en dehors du plan de = CH_2 et la deuxième représente γ(C-H) en dehors du plan de CH= de la double liaison -CH=CH_2.

A 1245 cm^{-1} nous avons la bande intense caractérisant la vibration de déformation symétrique dans le plan $\delta_s(CH_3)$ du groupement méthyle relié au silicium, dans le groupement $Si(CH_3)_2$.

A 1627 cm^{-1} nous trouvons la vibration de valence ν (C=C) caractéristique de la double liaison, l'intensité de la bande étant assez forte. Dans la région de 2868 à 3078 cm^{-1}, nous trouvons les bandes correspondant aux vibrations de valence ν (C-H) aliphatiques vers 2900 cm^{-1} et dans tous les cas une bande d'intensité moyenne à 3078 cm^{-1} que nous attribuons avec A.A. PETROV (177) à la vibration de valence ν (C-H) du groupement méthylène de la double liaison. A cette fréquence nous risquons de trouver des vibrations de valence ν (C-H) des composés aromatiques mais elle existe dans les spectres 1 et 2 des silanes ne contenant aucun noyau benzénique.

En plus de ces bandes que nous trouvons dans tous les spectres des allylsilanes nous constatons la présence d'autres absorptions. Ces dernières peuvent être attribuées plus ou moins facilement à un groupement précis selon le domaine de fréquence considéré.

Nous allons ainsi étudier l'un après l'autre, les divers spectres des allylsilanes.

SPECTRE 1

Nous pouvons constater un épaulement à 3058 cm^{-1} qui semble pouvoir être attribué à la vibration de valence ν (C-H) du groupement méthine CH = de la double liaison. Cette attribution ne peut plus avoir lieu lors de la présence d'un noyau benzénique. A 1292 cm^{-1}, nous trouvons une bande faible correspondant à la vibration de déformation dans le plan δ(C-H) de CH = et aux environs de 1410 cm^{-1} celle de = CH_2. Cette dernière se situe dans la même région de fréquence que la vibration de déformation asymétrique $\delta_{as}(CH_3)$ du groupement $Si(CH_3)_2$. La bande à 1370 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation symétrique $\delta_s(CH_3)$ de C - CH_3 dans n C_4H_9, la vibration $\delta_{as}(CH_3)$ se trouvant vers 1450 cm^{-1}. A 1188 cm^{-1} nous avons une bande moyenne avec un épaulement à 1172 cm^{-1} ; d'après CHUMAEVSKII le doublet à 1188 et 1172 cm^{-1} est lié à la présence d'une liaison n C_4H_9-Si, mais aussi d'après ce même auteur, les deux pics à 1192 et 1155 cm^{-1} sont caractéristiques de la présence du silicium lié à un groupement allyle. Pour notre part nous notons dans tous nos spectres deux bandes aux environs de 1155 cm^{-1} et de 1185 cm^{-1}.

SPECTRE 2

Ce spectre est semblable au spectre 1, nous pouvons noter la présence d'un doublet à 1360 et 1380 cm^{-1} attribuable aux vibrations de déformation δ(C-H) des groupements méthyles du radical isoamyle.

SPECTRE 3

Dans le cas des allylsilanes contenant un noyau benzénique nous pouvons noter selon la substitution du groupement phényle des bandes différentes. Dans ce cas, nous avons deux bandes faibles mais nettes à 1800 et 1900 cm^{-1}, bandes de combinaisons et harmoniques caractéristiques du benzène disubstitué en 1-4 ainsi que la bande forte à 790 cm^{-1} due au γ(C-H) de - C_6H_4-, noyée plus ou moins dans le domaine des vibrations de balancement r(CH_3) de $Si(CH_3)_2$.

Dans la région de 1450 à 1600 cm^{-1} nous avons les bandes caractéristiques des vibrations de valence ν(C=C) aromatiques, une bande à 1600 cm^{-1} et une double bande à 1498-1505 cm^{-1}. A 1450 cm^{-1} nous avons une bande large dont l'attribution est compliquée par le fait que dans cette région de fréquence se trouvent aussi les vibrations $\delta_{as}(CH_3)$, $\delta(CH_2)$, ν(Si-C) du silicium lié à un groupement phényle. A 1102 cm^{-1} nous avons la bande intense caractéristique de la liaison Si-C_6H_5. Cette bande n'est pas retrouvée dans le spectre des autres allylsilanes. Dans le domaine de fréquence de 1000 à 1100 cm^{-1} nous avons de nombreuses bandes auxquelles il est très difficile d'attribuer une vibration car nous nous trouvons dans la région des vibrations de déformation δ(C-H) des groupements méthyles et aromatiques et des vibrations de valence ν(C-C). Nous trouvons aussi les bandes à 1155 et 1187 cm^{-1} correspondant selon CHUMAEVSKII au silicium lié à un groupement allyle, mais la bande à 1187 pourrait tout aussi bien être attribuée aux vibrations de déformation δ(C-H) aromatique.

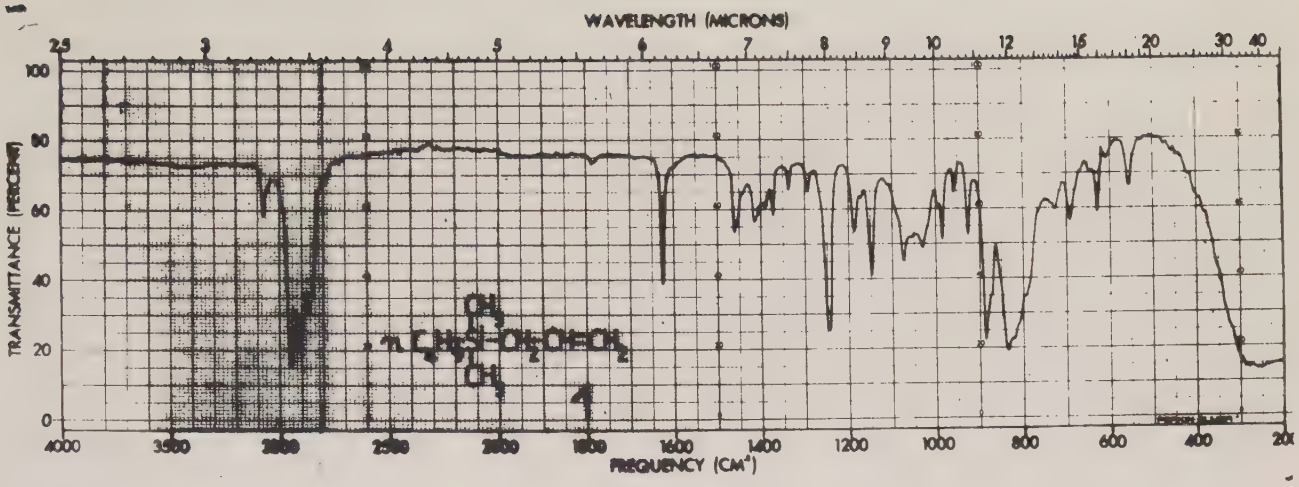
SPECTRE 4 (voir page 182)

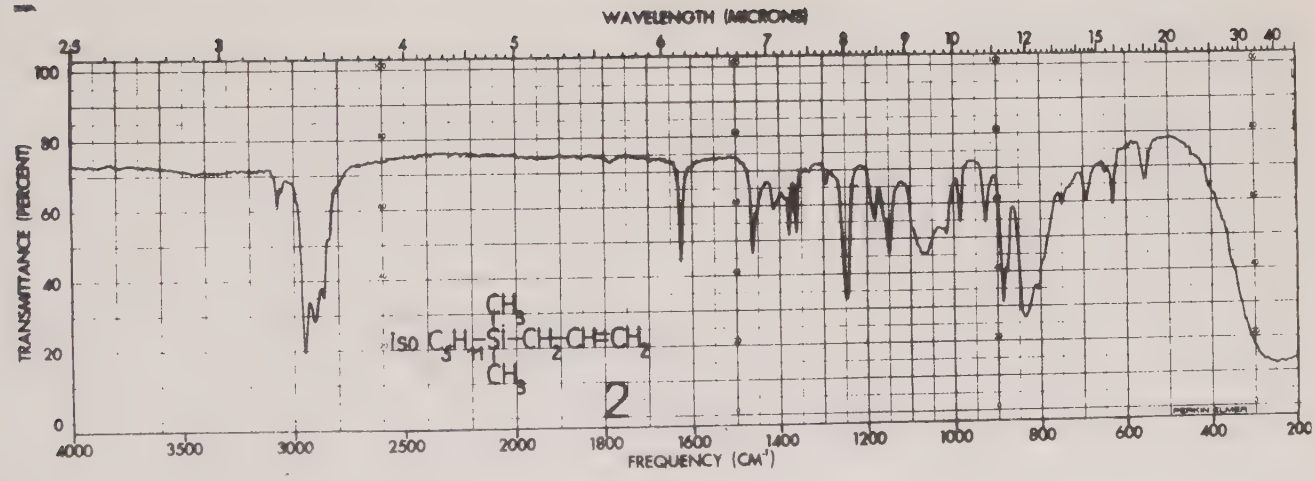
Nous trouvons dans ce spectre une série de bandes à 1735 cm^{-1}, 1800 cm^{-1}, 1855 cm^{-1} et 1932 cm^{-1} (combinaisons et harmoniques) caractéristiques du benzène monosubstitué. Les bandes à 1600, 1580, 1490 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de valence ν(C=C) aromatiques. Aux fréquences 760 et 690 cm^{-1} nous attribuons les bandes à la vibration de déformation en dehors du plan 5 γ(C-H). La bande à 690 cm^{-1} qui est très intense dans ce cas et faible dans le cas des allylsilanes ne possédant pas de noyaux benzéniques, peut être supposée une combinaison de la bande 5 γ(C-H) et de la bande correspondant à une vibration de valence ν(Si-C).

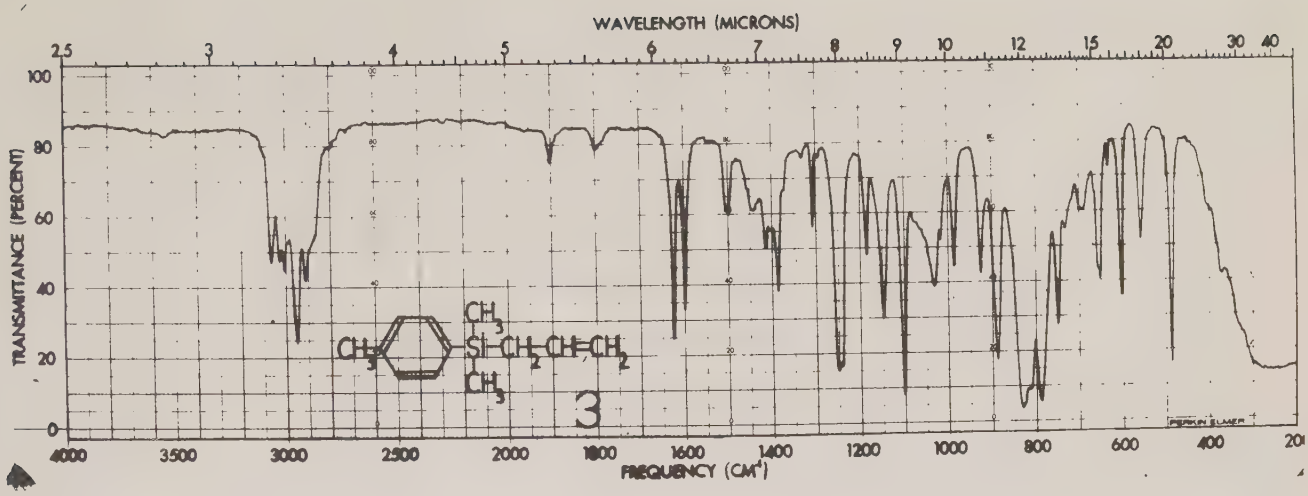
SPECTRE 5

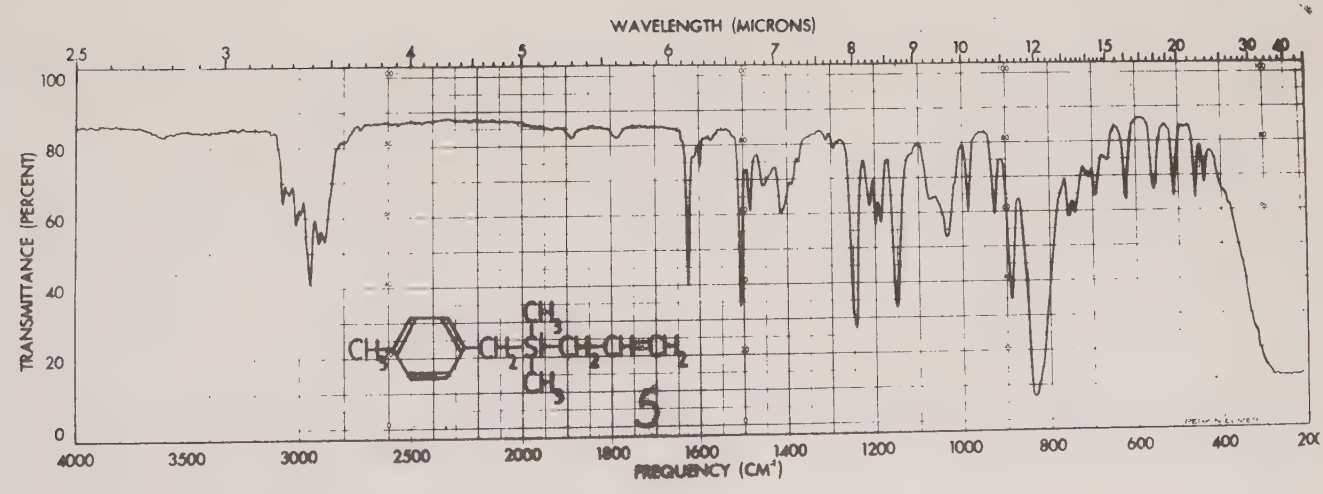
Ce spectre présente deux bandes faibles à 1788 cm^{-1} et 1898 cm^{-1} caractérisant un benzène disubstitué en 1-4. A 1188 et 1155 cm^{-1} nous avons deux bandes qui, selon CHUMAEVSKII peuvent être attribuées au groupement $Si-CH_2-CH=CH_2$. La bande caractérisant un benzène disubstitué en 1-4 dans le domaine de fréquence 800-860 cm^{-1} semble être noyée dans la bande intense et large située entre 770 et 860 cm^{-1}.

Nous présentons ci-après les spectres infrarouges des allylsilanes 1, 2, 3 et 5.


WAVELENGTH (MICRONS)
TRANSMITTANCE (PERCENT)
FREQUENCY (CM⁻¹)
n-C4H9-Si(CH3)2-CH2-CH=CH2
1


WAVELENGTH (MICRONS)
TRANSMITTANCE (PERCENT)
FREQUENCY (CM⁻¹)
Iso C5H11-Si(CH3)2-CH2-CH=CH2
2


WAVELENGTH (MICRONS)
2.5 3 4 5 6 7 8 9 10 12 15 20 30 40
100 80 60 40 20 0
TRANSMITTANCE (PERCENT)
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400
FREQUENCY (CM⁻¹)
CH3
CH3-Si-CH2-CH=CH2
CH3
3

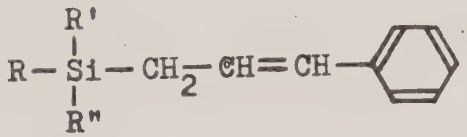

WAVELENGTH (MICRONS)
2.5 3 4 5 6 7 8 9 10 12 15 20 30 40
100 80 60 40 20 0
TRANSMITTANCE (PERCENT)
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400
FREQUENCY (CM⁻¹)
CH3
CH3-Si-CH2-CH=CH2
CH3
5

2) Cinnamylsilanes.

Si nous considérons les spectres infrarouges des différents cinnamylsilanes que nous avons synthétisés, nous constatons qu'ils présentent entre eux bien des ressemblances.

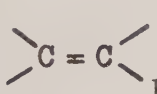
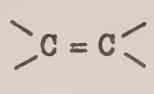
Spectre 6 cinnamyltriméthylsilane
Spectre 7 cinnamyldiméthyléthylsilane
Spectre 8 cinnamyldiméthyl n-propylsilane
Spectre 9 cinnamyldiéthylméthylsilane
Spectre 10 cinnamyl n-butyldiméthylsilane
Spectre 11 cinnamyldiméthylisoamylsilane
Spectre 12 cinnamyldiméthylphénylsilane
Spectre 13 cinnamylbenzyldiméthylsilane
Spectre 14 cinnamyldiméthyl p-tolylsilane
Spectre 15 cinnamyldiméthyl p-xylylsilane

Nous rassemblons dans les tableaux suivants les bandes communes à tous les cinnamylsilanes.



Spectre	6 (cm^{-1})	7 (cm^{-1})	8 (cm^{-1})	9 (cm^{-1})	10 (cm^{-1})
ν(Si-C) + 5 γ(C-H)	688	688	688	688	688
5 γ (C-H)	737	740	740	740	740
r(CH_3) de CH_3 lié à Si	750 840 $Si(CH_3)_3$	790 850 $Si(CH_3)_2$	796 840 $Si(CH_3)_2$	760(e) 790 $Si(CH_3)$	790 850 $Si(CH_3)_2$
γ(C-H) de $H_2C=CH$	957	954	957	956	956
$\delta_s(CH_3)$ de CH_3 lié à Si	1244 $Si(CH_3)_3$	1250 $Si(CH_3)_2$	1244 $Si(CH_3)_2$	1248 $Si(CH_3)$	1242 $Si(CH_3)_2$
δ (C-H) de $H_2C=CH$	1310	1290	1300	1300	1292
ν (C=C) ar.	1595 1580 1490	1600 1580 1498	1595 1572 1491	1592 1572 1490	1595 1572 1490
ν (C=C) aliph.	1638	1638	1638	1638	1638
ν (C-H) aliph.	2850-3000	2850-3000	2850-3000	2850-3000	2850-3000
ν (C-H) ar.	3000-3100	3000-3100	3000-3100	3000-3100	3000-3100

(e) épaulement

Spectre	11 (cm^{-1})	12 (cm^{-1})	13 (cm^{-1})	14 (cm^{-1})	15 (cm^{-1})
ν (Si-C) + 5 γ (C-H)	688	688	700	690	688
5 γ (C-H)	740	730	750	740	740
r(CH_3) de CH_3 lié à Si	790 855 $Si(CH_3)_2$	790 850 $Si(CH_3)_2$	800(e) 837 $Si(CH_3)_2$	790 830 $Si(CH_3)_2$	790 (e) 835 $Si(CH_3)_2$
γ (C-H) de 	957	957	968	958	958
δ_s(CH_3) de CH_3 lié à Si	1244 $Si(CH_3)_2$	1244 $Si(CH_3)_2$	1250 $Si(CH_3)_2$	1250 $Si(CH_3)_2$	1248 $Si(CH_3)_2$
δ (C-H) de 	1292	1296	1310	1309	-
ν (C=C) ar.	1595 1572 1491	1595 1570 1490	1605 1585 1498	1598 1575 1505	1595 1570 1508
ν (C=C) aliph.	1638	1638	1646	1638	1638
ν (C-H) aliph.	2850-3000	2850-3000	2850-3000	2850-3000	2850-3000
ν (C-H) ar.	3000-3100	3000-3100	3000-3100	3000-3100	3000-3100

(e) épaulement

A 690 cm^{-1} se trouve une bande forte qui peut être attribuée à une vibration de valence ν (Si-C) mais aussi à la bande 5 γ(C-H) d'un benzène monosubstitué. A la fréquence de 955 cm^{-1} nous avons une bande assez intense que nous attribuons à la vibration de déformation en dehors du plan γ(C-H) d'une double liaison substituée en trans ; la vibration de déformation dans le plan correspondante est très faible et se trouve entre 1310 et 1290 cm^{-1}, elle est visible dans tous les spectres sauf dans le spectre 15 [PETROV (178) attribue une bande à 960 cm^{-1} au groupement - CH = CH - en position β du silicium]. La bande intense dont la fréquence est située entre 1240 et 1250 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation symétrique $\delta_s(CH_3)$ des méthyles liés à l'atome de silicium dans les groupements $Si(CH_3)_3$ et $Si(CH_3)_2$. Dans la région de 1450 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} nous avons des bandes d'intensité variable correspondant aux vibrations de valence ν (C = C) aromatiques ; c'est ainsi que nous trouvons la première entre 1590 et 1600 cm^{-1}, la deuxième plus faible entre 1570 et 1580 cm^{-1}, la troisième étant entre 1490 et 1510 cm^{-1}.

A 1638 cm^{-1} nous trouvons une bande d'intensité moyenne caractéristique de la vibration de valence ν (C = C). Dans le domaine de fréquence de 2850 à 3100 cm^{-1} nous avons les bandes de vibration ν (C-H) aliphatiques d'intensité variable en-dessous de 3000 cm^{-1} et les bandes de vibration de valence ν (C-H) aromatiques au-dessus de 3000 cm^{-1}. Ces dernières s'étendant de 3030 à 3080 cm^{-1} recouvrent ainsi la région où la bande correspondant aux vibrations de valence ν (C-H) de la double liaison aliphatique pourrait apparaître.

Après avoir donné les bandes communes à tous les cinnamylsilanes, nous allons étudier les spectres l'un après l'autre en essayant de mettre en évidence ce qui est vraiment particulier à la substance étudiée.

SPECTRE 6

Les bandes de faible intensité à 1737, 1800, 1870 et 1935 cm^{-1} forment une série caractéristique d'un benzène monosubstitué.
A 1410 cm^{-1} nous avons une bande que nous pouvons faire correspondre à la vibration de déformation asymétrique $\delta_{as}(CH_3)$ de $Si(CH_3)_3$.
A 1450 cm^{-1} nous avons une bande à épaulement que l'on peut attribuer à une vibration de valence ν (C = C) aromatique mais aussi à une vibration de déformation $\delta(CH_2)$.

SPECTRE 7

A 1732, 1800, 1865 et 1935 cm^{-1} nous avons la série caractéristique d'un benzène monosubstitué. A 1400 cm^{-1} nous avons une bande large où l'on peut trouver la vibration de déformation asymétrique $\delta_{as}(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$ et la vibration de déformation symétrique $\delta_{s}(CH_3)$ de $C-CH_3$. A 1450 cm^{-1} nous pouvons avoir la vibration de déformation $\delta(CH_2)$, une vibration de valence ν (C=C) aromatique et une vibration de déformation asymétrique $\delta_{as}(CH_3)$ de $C-CH_3$. La bande à 1008 cm^{-1} selon HUNTER (179) correspond à la vibration de valence ν (C-C) du groupement éthyle. A 1242 cm^{-1} nous trouvons une bande intense qui forme un double pic avec celle à 1250 cm^{-1} caractérisant $\delta_{s}(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$; elle serait d'après CHUMAEVSKII l'indice de la liaison $Si-C_2H_5$.

SPECTRE 8

La série de bandes à 1725, 1795, 1865 et 1937 cm^{-1} caractérise la présence d'un noyau benzénique monosubstitué. La bande à 1450 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation δCH_2, à la vibration de valence ν(C=C) aromatique et à la vibration de déformation asymétrique $\delta_{as}(CH_3)$ du groupement propyle normal.

A 1410 cm^{-1} nous avons la vibration de déformation asymétrique $\delta_{as}(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$. Nous ne voyons pas la double bande située entre 1205 et 1215 cm^{-1} et que CHUMAEVSKII attribue à la liaison $Si-nC_3H_7$. A 1370 cm^{-1} nous trouvons la bande correspondant à la vibration de déformation symétrique $\delta_{s}(CH_3)$ du groupement méthyle lié à une atome de carbone.

SPECTRE 9

Nous avons quatre faibles bandes dans le domaine de fréquence 1730-1900 cm^{-1} caractérisant un benzène monosubstitué. A 1450 cm^{-1} nous retrouvons $\delta(CH_2)$, $\delta_{as}(CH_3)$ du groupement méthyle lié à un atome de carbone et ν (C=C) ar. La bande à 1410 cm^{-1} correspond à la vibration $\delta_{as}(CH_3)$ du groupement $Si(CH_3)$. De même la bande à 1370 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de déformation symétrique $\delta_{s}(CH_3)$ de CH_3-C. Selon HUNTER (179) on peut attribuer la bande à 1010 cm^{-1} à la vibration de valence ν (C-C) du groupement éthyle.

SPECTRE 10

Entre 1730 et 1950 cm^{-1} nous trouvons les bandes d'intensité faible caractéristiques d'un benzène monosubstitué. La bande à 1450 cm^{-1} peut être attribuée à $\delta(CH_2)$, $\delta_{as}(CH_3)$ et à $\nu(C=C)$ ar. A 1410 cm^{-1} nous avons la bande de vibration de déformation asymétrique $\delta_{as}(CH_3)$ de $(CH_3)_2Si$. A 1370 cm^{-1} nous avons une bande attribuable à $\delta_s(CH_3)$ de CH_3-C. Une double bande de faible intensité se trouve à 1172 et 1187 cm^{-1} : nous pouvons avec CHUMAEVSKII l'assigner à la liaison Si-n C_4H_9.

SPECTRE 11

Le benzène monosubstitué est ici aussi marqué par les quatre bandes à 1735, 1795, 1865 et 1935 cm^{-1}. Dans ce spectre, nous observons une bande dédoublée autour de 1450 cm^{-1} et les deux pics sont respectivement situés à 1445 cm^{-1} et 1462 cm^{-1}; nous sommes dans le domaine des vibrations de valence $\nu(C=C)$ ar., $\delta(CH_2)$ et $\delta_{as}(CH_3)$. A 1410 cm^{-1} se trouve la bande $\delta_{as}(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$. Aux fréquences 1360 et 1380 cm^{-1} nous avons un doublet caractéristique de $C-(CH_3)_2$ et correspondant aux vibrations de déformation $\delta(C-H)$ des groupements méthyles. Ce spectre présente un massif très large dans la région 790-855 cm^{-1} correspondant aux vibrations de balancement $r(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$ auxquelles se superposent les vibrations de squelette du groupement isoamyle.

SPECTRE 12

Nous distinguons ici aussi à 1700, 1810, 1875 et 1945 cm^{-1} la série de bandes caractéristiques d'un benzène monosubstitué. A 1390 cm^{-1} nous trouvons une bande correspondant à $\delta_{as}(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$. A 1442 cm^{-1} nous avons une bande fine qui peut être attribuée à $\delta(CH_2)$. La bande intense à 1108 cm^{-1} est caractéristique de la liaison $Si-C_6H_5$, ainsi que celle à 1421 cm^{-1} selon ANDRIANOV (180).

SPECTRE 13

Nous retrouvons ici la bande à 1455 cm^{-1} où nous pouvons avoir une vibration de déformation $\delta(CH_2)$ et une vibration de valence $\nu(C=C)$ aromatique. La bande à 1410 cm^{-1} est attribuable à $\delta_{as}(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$.

SPECTRE 14

Nous avons dans le composé étudié, deux noyaux benzéniques, un monosubstitué et un disubstitué, les petits pics situés entre 1700 et 1950 cm^{-1} ne nous apportent plus beaucoup d'indications. A 1443 cm^{-1} nous avons une bande dans la région où nous pouvons trouver les vibrations $\delta(CH_2)$, $\nu(C=C)_{ar.}$ et $\delta_{as}(CH_3)$. A 1400 cm^{-1} nous avons une bande large dans laquelle peuvent se placer les vibrations de déformation asymétrique $\delta_{as}(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$ et symétrique $\delta_s(CH_3)$ du groupement p-tolyle. A 1102 cm^{-1} nous avons une bande caractéristique de la liaison $Si-C_6H_5$.

SPECTRE 15

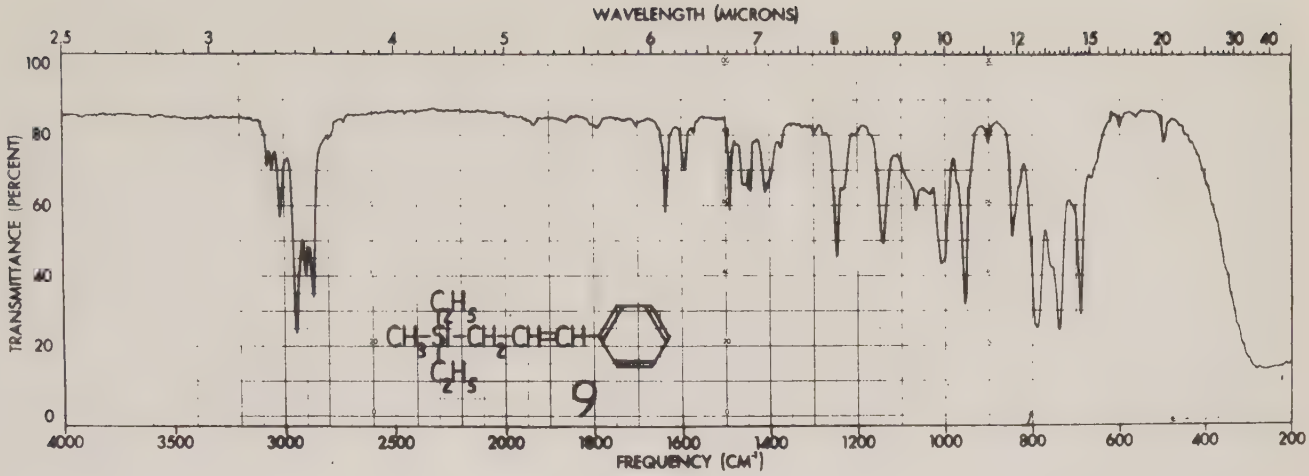
Ici aussi nous ne pouvons tirer aucun renseignement de l'absorption dans le domaine de fréquence 1660-1950 cm^{-1}. Dans la région de 1410 cm^{-1} nous avons une bande large où nous pouvons trouver la vibration de déformation asymétrique $\delta_{as}(CH_3)$ de $Si(CH_3)_2$ et la vibration de déformation $\delta_s(CH_3)$ du méthyle du groupement p-xylyle.

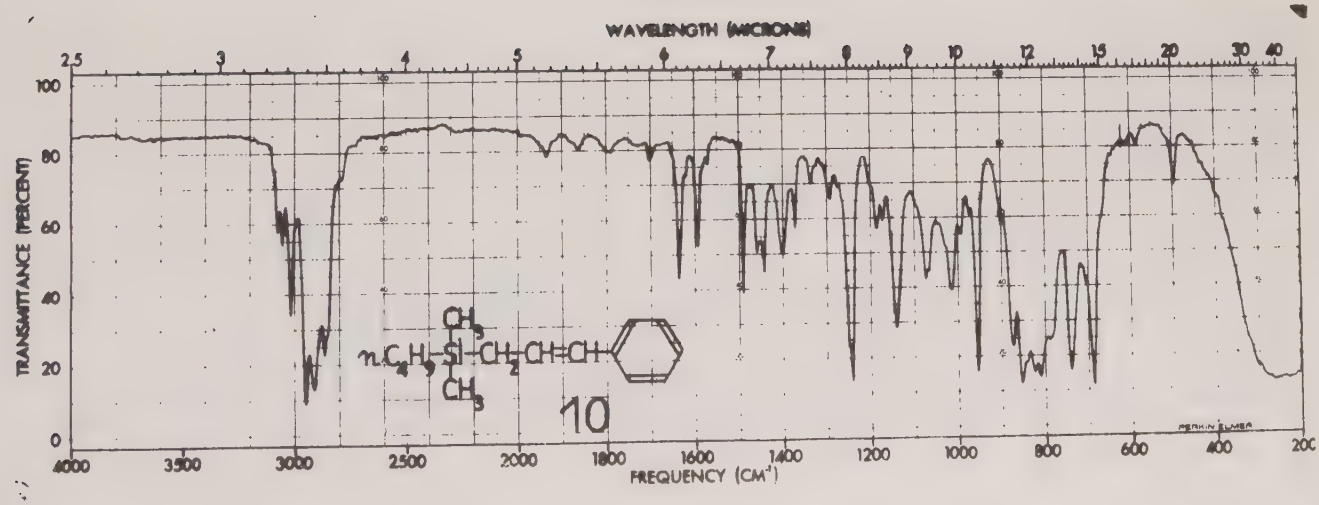
La bande à 1443 cm^{-1} pourrait être attribuée à la vibration de déformation $\delta(CH_2)$ et à la vibration de déformation asymétrique $\delta_{as}(CH_3)$ du méthyle du groupement p-xylyle.

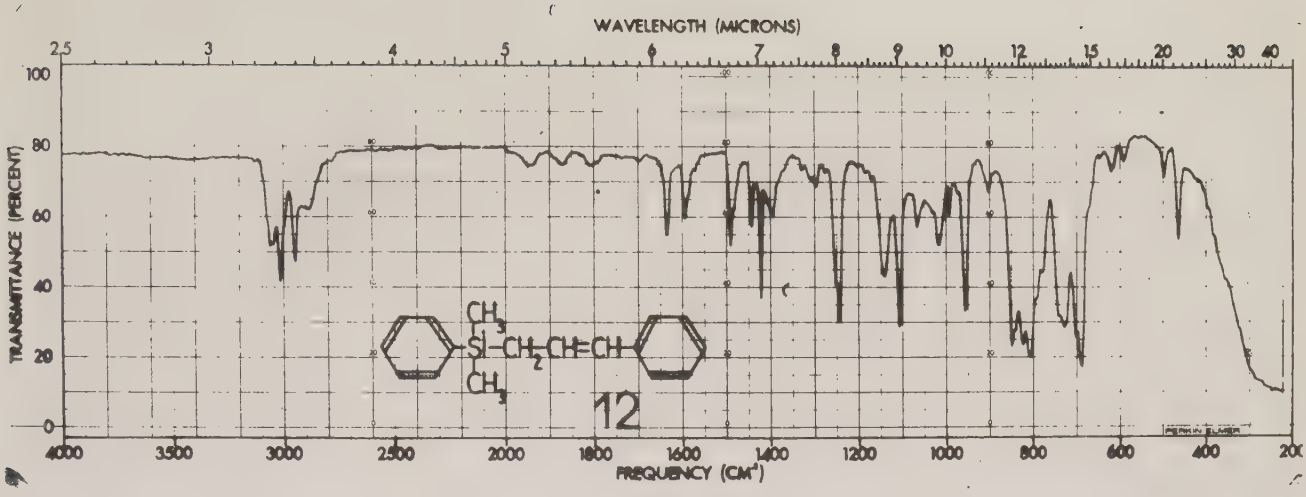
N.B. Quelquefois et en particulier pour les spectres 6 et 11, nous observons une bande assez forte à 1700 cm^{-1}, beaucoup plus faible dans les spectres 8 et 10 et inexistante dans les autres.

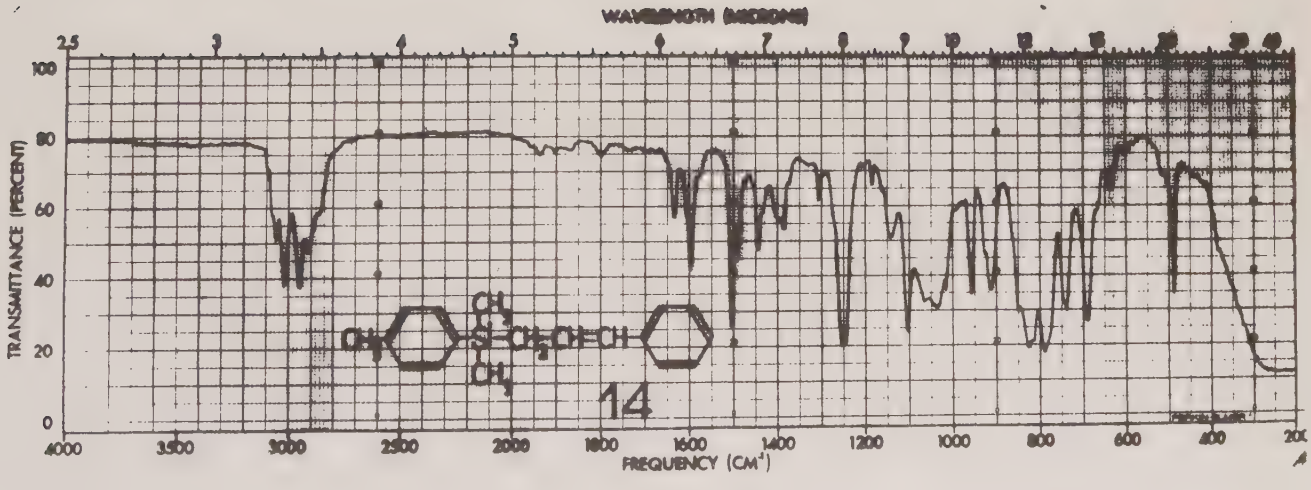
Nous ne connaissons pas son origine et nous pouvons penser qu'elle est due à une impureté. Cette bande disparait dans les produits hydrogénés et dans les nitroschlorures.

Nous représentons ci-après les spectres infrarouges de quelques cinnamylsilanes par exemple 9, 10, 12 et 14.


WAVELENGTH (MICRONS)
2.5 3 4 5 6 7 8 9 10 12 15 20 30 40
TRANSMITTANCE (PERCENT)
100 80 60 40 20 0
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 200
FREQUENCY (CM⁻¹)
CH3
CH3-Si-CH2-CH=CH-
C2H5
9


WAVELENGTH (MICRONS)
2.5 3 4 5 6 7 8 9 10 12 15 20 30 40
TRANSMITTANCE (PERCENT)
100 80 60 40 20 0
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 200
FREQUENCY (CM⁻¹)
CH3
n.C4H9-Si-CH2-CH=CH-
CH3
10

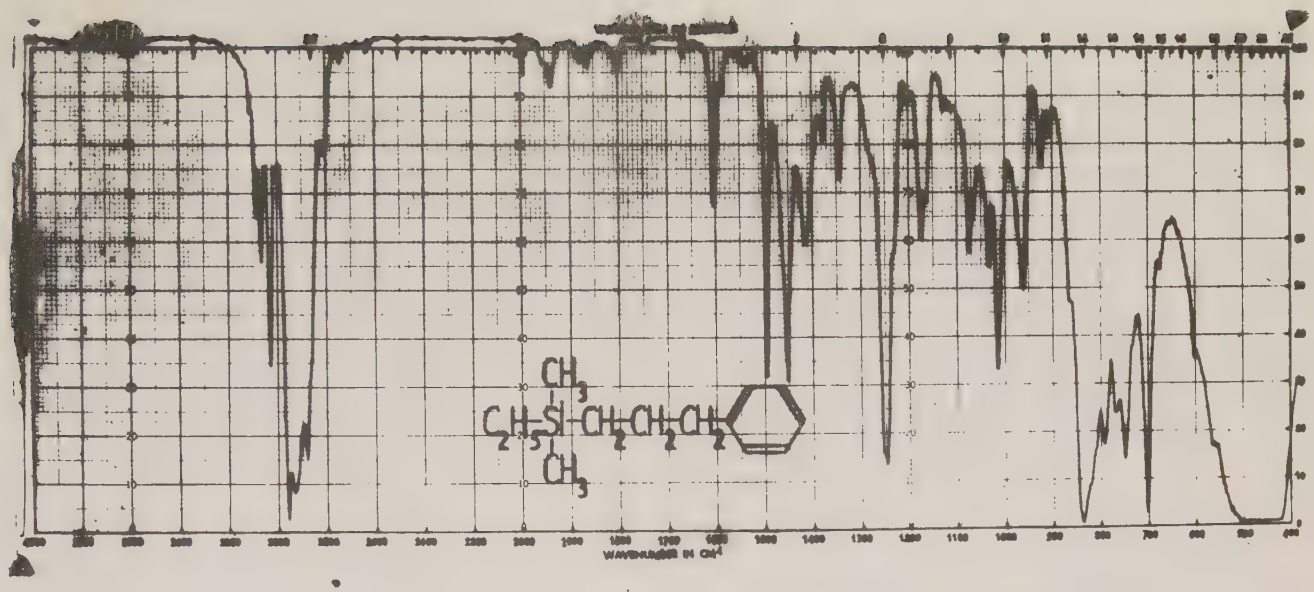

WAVELENGTH (MICRONS)
TRANSMITTANCE (PERCENT)
FREQUENCY (CM⁻¹)
12

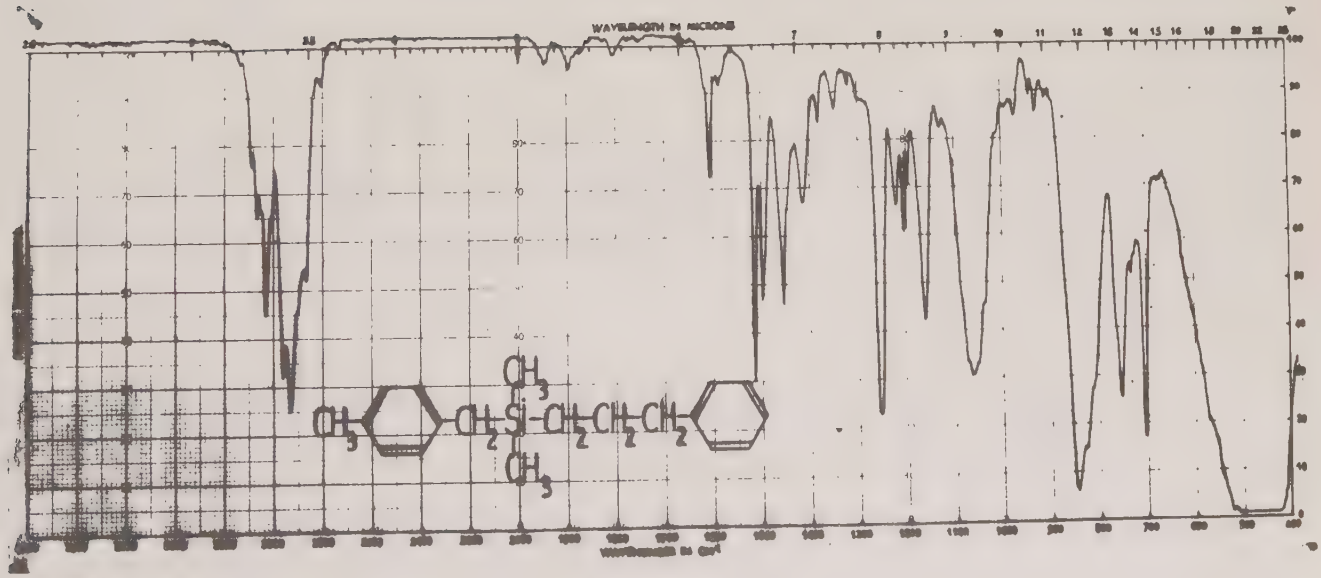

TRANSMITTANCE (PERCENT)
FREQUENCY (CM⁻¹)
14

B. Silanes à chaîne saturée obtenus par hydrogénation des cinnamylsilanes :

Nous avons étudié les spectres des composés obtenus par hydrogénation des cinnamylsilanes. Nous retrouvons ici les bandes caractéristiques du produit de départ et en particulier celles où l'atome de silicium est mis en évidence. Mais d'une façon générale, nous constatons la disparition de la bande ν (C = C) aliphatique. Quant à la bande à 1450 cm^{-1} où nous trouvons $\delta(CH_2)$, $\delta_{as}(CH_3)$ et ν (C = C) ar. nous constatons que son intensité augmente par rapport à celle existant dans le silane non saturé. Aux environs de 1345 cm^{-1} apparaît une bande faible mais nette alors que nous ne trouvons rien dans le spectre du cinnamylsilane correspondant, il semble donc qu'elle soit liée à la saturation de la double liaison sans que nous puissions lui attribuer une désignation précise. Aux environs de 960 cm^{-1}, nous avons une bande faible alors qu'elle est intense dans la plupart des cas pour les cinnamylsilanes. A 925 cm^{-1} apparaît une bande faible se trouvant dans le domaine des vibrations d'allongement des liaisons C-C, elle peut être liée à la saturation de la double liaison.

Nous présentons deux exemples : le diméthyléthylsilyl-1 phényl-3 propane et le diméthyl p-xylylsilyl-1 phényl-3 propane.


CH3
C2H5-Si-CH2CH2CH2
CH3


WAVELENGTH IN MICRONS
CH3
CH3-CH2-Si-CH2CH2CH2
CH3

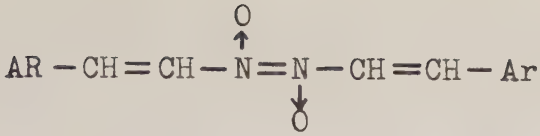
C. Nitrosochlorure des silanes à chaîne éthylénique :

En utilisant le travail bibliographique de COLETTE (181) sur l'étude spectrale infrarouge de composés organiques possédant le groupement nitroso, nous trouvons que d'après les travaux de LÜTTKE (182), MASON (183) et OURISSON (184), la vibration de valence ν(N=O) dans les composés nitrosés monomères est attribuée à une bande située entre 1488 et 1620 cm^{-1}. Par contre, pour les composés C-nitrosés dimères, les auteurs (185) placent cette bande entre 1176 et 1420 cm^{-1}. D'après les travaux de HAMMICK (186), FENIMORE (187), CAMPBELL (188) et BROUGH (189), on écrit la formule du composé dimère en attachant les deux monomères par les atomes d'azote et on admet la possibilité de l'isomérie cis-trans.

Nous pouvons dresser un tableau donnant les fréquences caractéristiques de ν(NO) dans les composés nitrosés dimères $(R\text{-}NO)_2$ (190) :

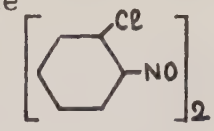
R	Dimère trans	Dimère cis
Composés aliphatiques	une bande entre 1176 et 1290 cm^{-1}	une double bande entre 1323 et 1344 cm^{-1} et entre 1330 et 1420 cm^{-1}
Composés aromatiques	une bande entre 1253 et 1299 cm^{-1}	une double bande entre 1389 et 1397 cm^{-1} et à 1409 cm^{-1}

PRITZKOW (167) en traitant les bis-nitrosochlorures du styrolène et ses dérivés par une amine tertiaire obtient des bis-ω-nitrosostyrolènes)



Il a étudié ces produits par spectroscopie infrarouge et trouve trois bandes dans le domaine de fréquence 1160 à 1430 cm^{-1}. L'auteur souligne que pour l'isomère trans il ne devrait y avoir qu'une bande et pour l'isomère cis deux bandes.

LÜTTKE (191) cite parmi les composés nitrosés dimères, le chloro-1 nitroso-2 cyclohexane



et donne pour ν (NO) la valeur de 1196 cm^{-1}. Nous ne trouvons pas dans la littérature beaucoup de données sur les spectres infrarouges des nitrosochlorures. OGLOBLINE(192) donne les valeurs des différentes bandes du spectre du nitrosochlorure du cyclohexène cis et du nitrosochlorure trans. Il faut reconnaitre que l'étude spectrographique infrarouge de ces composés n'a pas été très utilisée mais COLETTE (26) dans son étude des nitrosochlorures de l'indène et de ses dérivés montre que dans le domaine 1200-1300 cm^{-1} on trouve une série de fortes bandes et que malgré la difficulté de se prononcer, il lui semble que l'absorption à 1270-1280 cm^{-1} peut être attribuée à ν (NO).

En ce qui concerne notre travail, nous donnerons pour la série des allylsilanes le spectre du nitrosochlorure de l'allylbenzyldiméthylsilane. Ce nitrosochlorure ne donnant pas la réaction de Liebermann mais celle de Bamberger nous pensions qu'il pouvait être sous forme d'oxime chlorée. Or, si nous considérons le spectre de ce composé, nous constatons l'absence de bande vers 3400 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence ν (OH). De même, nous observons dans ce spectre la disparition de la bande de vibration de valence ν (C = C) de la double liaison aliphatique à 1627 cm^{-1}. Nous constatons que l'addition du chlorure de nitrosyle sur le benzyldiméthylsilyl-1 propène-2 fait apparaître entre 1175 et 1300 cm^{-1} deux bandes intenses inexistantes dans le spectre du produit de départ à 1215 et 1188 cm^{-1}. Nous pensons que malgré la difficulté de se prononcer, l'absorption intense à 1190 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de valence ν (NO).

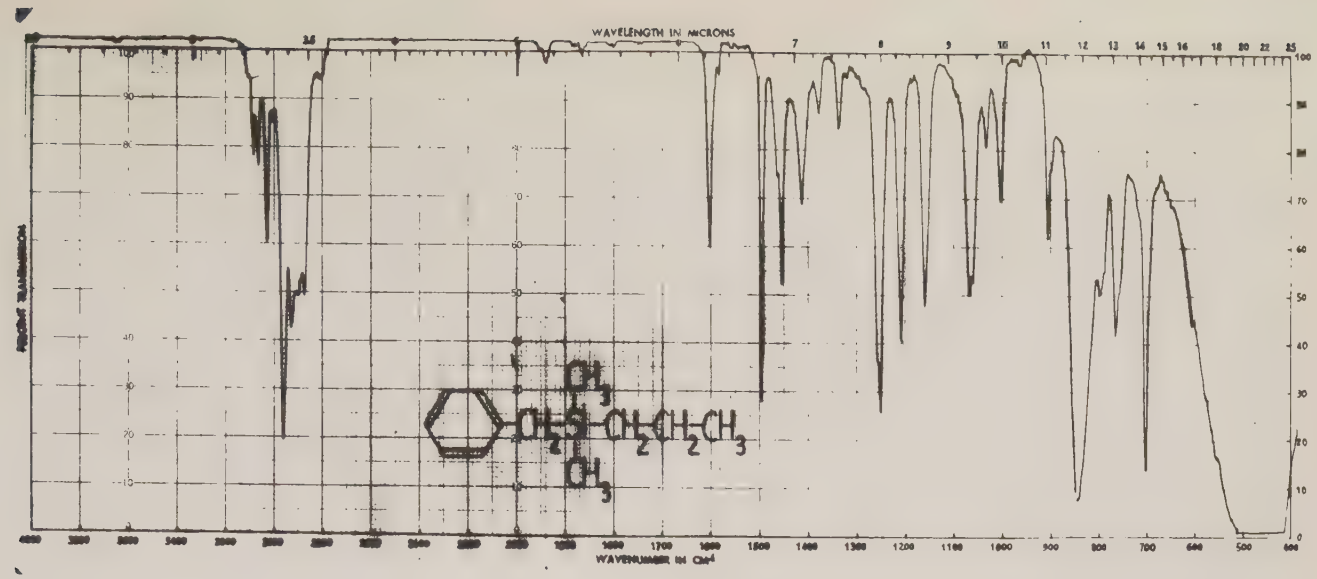
Nous avons à 1332 cm^{-1} et à 1370 cm^{-1}, une bande faible et une bande intense qui sont à peine marquées dans le spectre du composé non saturé. Nous pouvons envisager que ces absorptions sont dues

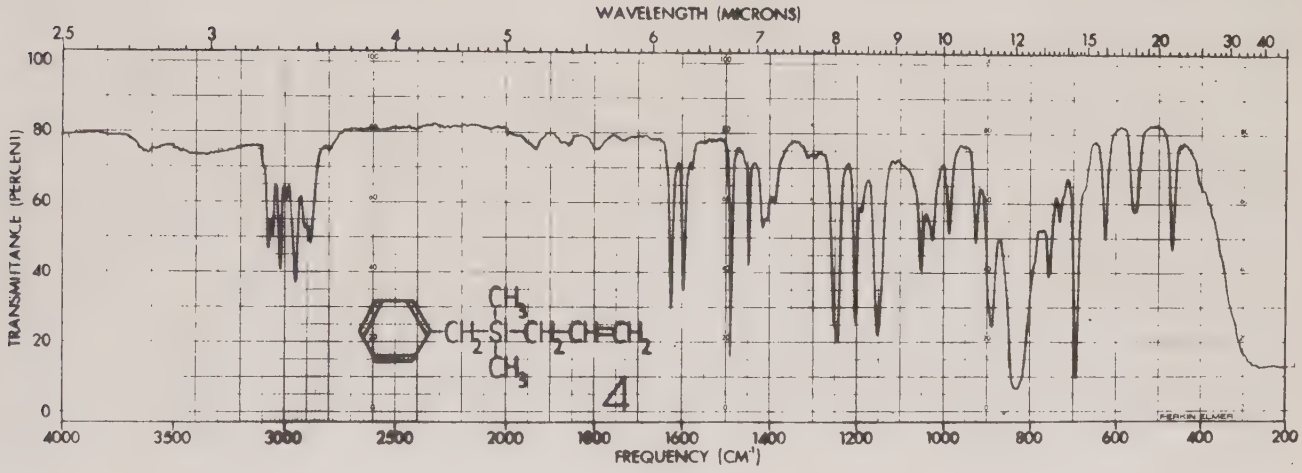
à des vibrations du squelette mais aussi que peut être nous avons un mélange des isomères cis et trans du bis-nitrosochlorure. Ces bandes dans la région 1170-1400 cm^{-1} confirment que le composé est un dimère, vérifiant en cela l'apport de la spectrophotométrie ultraviolette mettant en évidence une bande aux environs de 300 nm. La vibration de valence ν (C-Cl) doit se trouver dans la région 600-800 cm^{-1} et il est très difficile de se prononcer dans cette région spectrale.

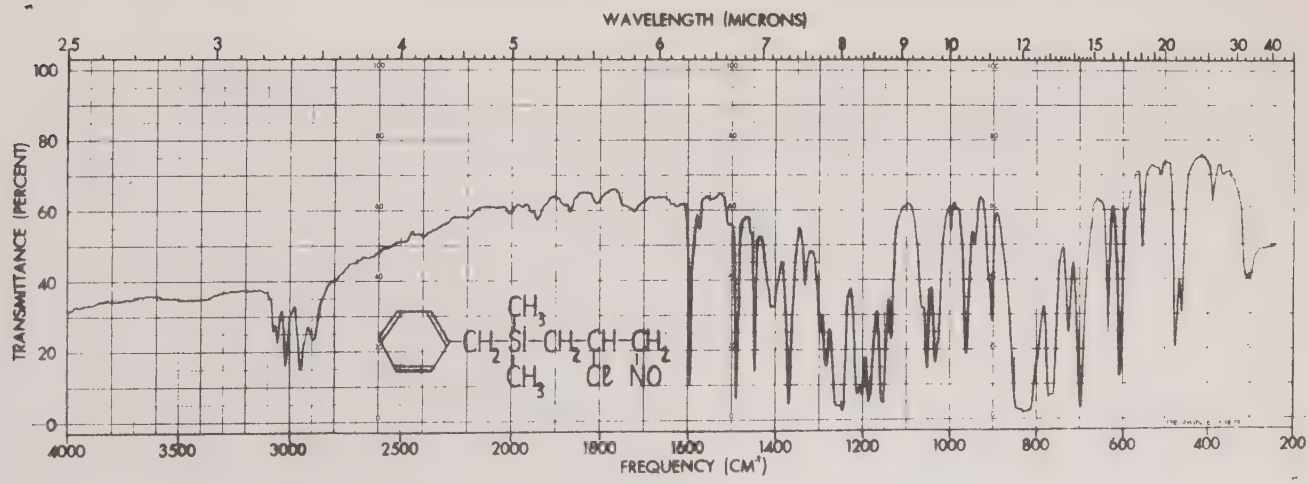
A 608 cm^{-1} nous avons une bande fine intense absente dans le spectre du silane, peut-être est-elle due à la vibration de valence ν (C-Cl).

Mis à part ces absorptions nous retrouvons dans le spectre du nitrosochlorure du benzyldiméthylsilyl-1 propène-2 les bandes correspondantes caractéristiques du squelette de la molécule apporté par le silane de départ.

Pour permettre certaines comparaisons nous représentons ici les spectres de l'allylbenzyldiméthylsilane, de son dérivé hydrogéné et de son nitrosochlorure.


WAVELENGTH IN MICRONS
WAVENUMBER IN CM-1


WAVELENGTH (MICRONS)
TRANSMITTANCE (PERCENT)
FREQUENCY (CM-1)
PERKIN ELMER
4


WAVELENGTH (MICRONS)
TRANSMITTANCE (PERCENT)
FREQUENCY (CM-1)

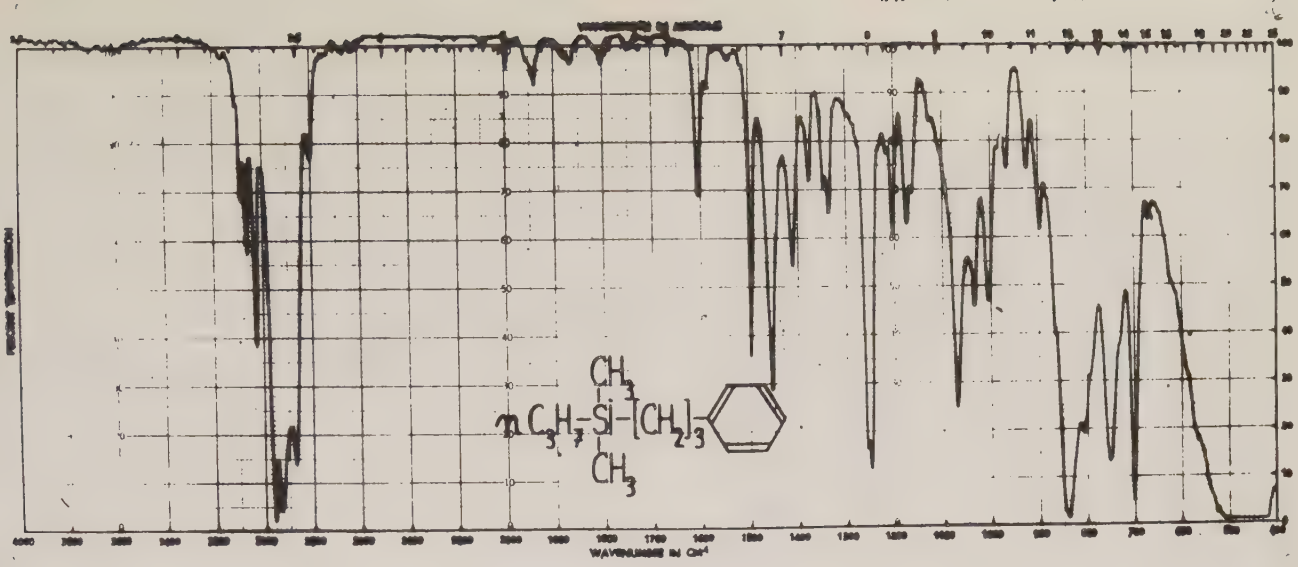
Nous constatons dans les spectres des nitrosochlorures des cinnamylsilanes, l'absence de la bande correspondant à la vibration de valence ν (C = C) aliphatique. L'absorption à 955 cm^{-1} que nous avons attribuée à la vibration de déformation en dehors du plan γ (C-H) d'une double liaison substituée en trans, n'est plus visible dans ces spectres sauf dans celui du nitrosochlorure du diméthyl-éthylsilyl-1 phényl-3 propène-2. Les bandes apparaissant dans le domaine de fréquence compris entre 1170 et 1400 cm^{-1} et n'existant pas dans les silanes à chaîne éthylénique, nous font penser que nous sommes en présence de bis-nitrosochlorures ce qui est confirmé par spectrophotométrie ultraviolette. Nous avons dans tous les cas les bandes intenses inexistantes dans le spectre du produit de départ, présentes entre 1185 cm^{-1} et 1230 cm^{-1} où nous pensons placer la vibration de valence ν (NO). Par comparaison des différents spectres des nitrosochlorures entre eux et avec ceux des cinnamylsilanes correspondants il semble que malgré la difficulté à se prononcer la bande aux environs de 1190 cm^{-1} puisse être attribuée à la vibration de valence du groupement nitroso.

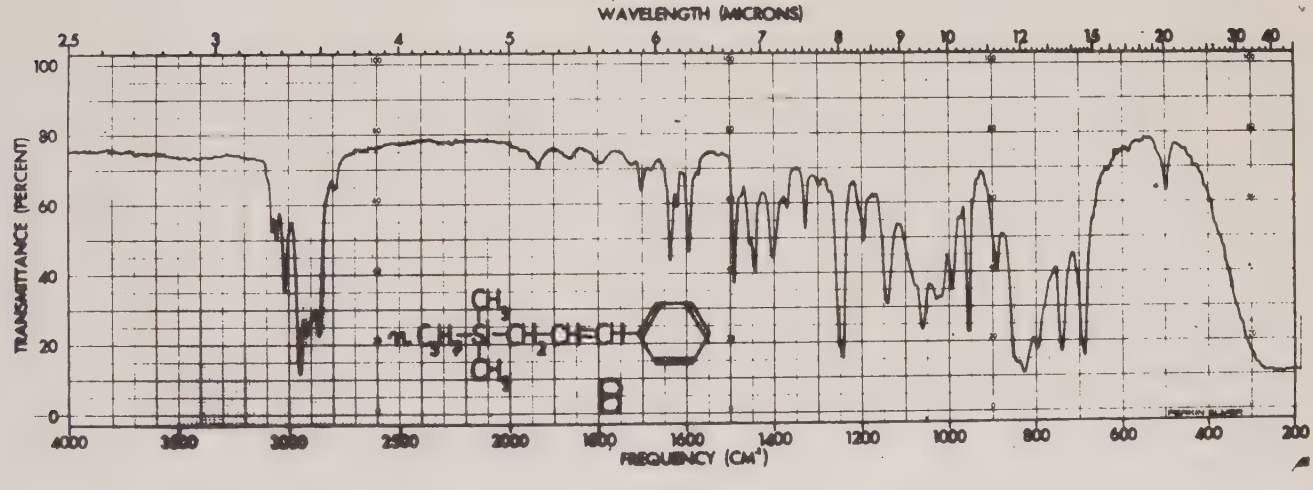
Quant aux bandes intensesvers 1380 cm^{-1} et faibles lorsqu'elles sont présentes vers 1340 cm^{-1} nous ne pouvons leur donner une assignation certaine, elles sont peut être dues à des vibrations du squelette mais aussi à la présence de l'isomère cis du bis-nitrosochlorure. En ce qui concerne la vibration de valence ν (C-Cl) qui doit se trouver entre 600 et 800 cm^{-1}, le problème est très délicat et il est difficile de donner une attribution. A 608 et à 530 cm^{-1} apparaissent deux bandes intenses, inexistantes dans les spectres des silanes à chaîne éthylénique. La bande à 608 cm^{-1} est peut-être due à la vibration de valence ν (C-Cl).

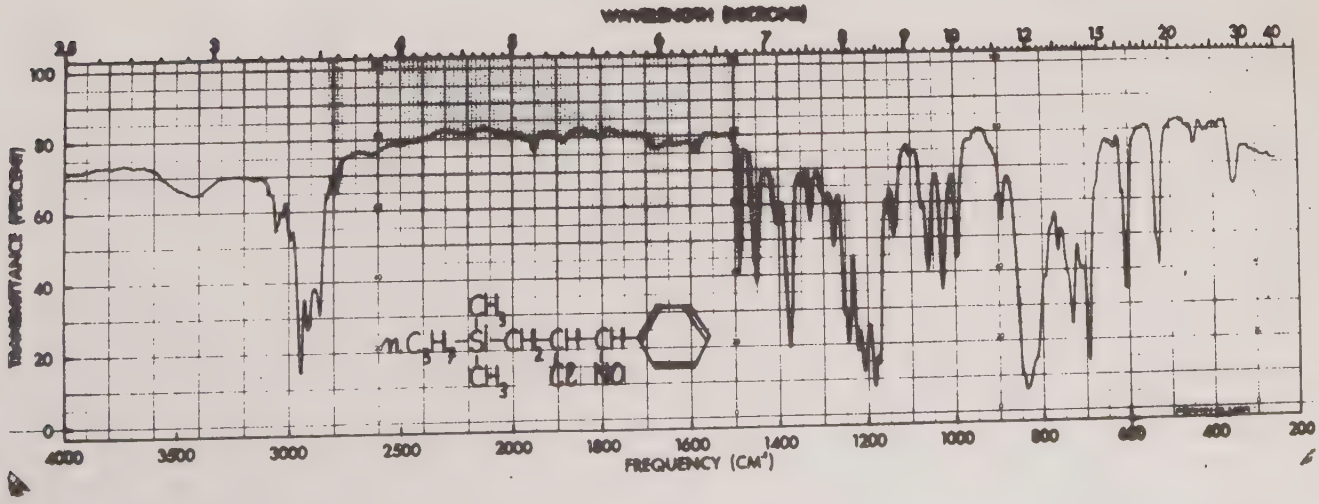
En plus de ces bandes, dans les spectres des nitrosochlorures des cinnamylsilanes nous retrouvons les absorptions correspondantes caractéristiques de la structure de la molécule apportée par le silane à chaîne éthylénique.

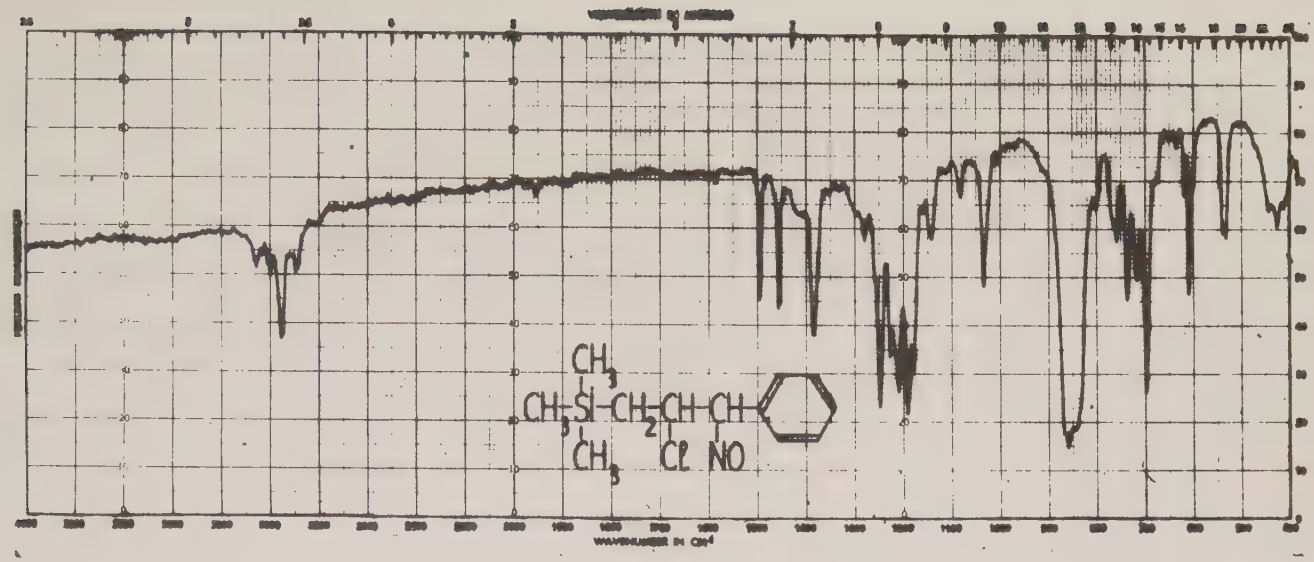
La spectroscopie infrarouge nous montre que nos nitrosochlorures sont des composés bimoléculaires. Pour permettre des comparaisons nous réunissons les spectres d'un cinnamylsilane, de son dérivé hydrogéné et de son nitrosochlorure.

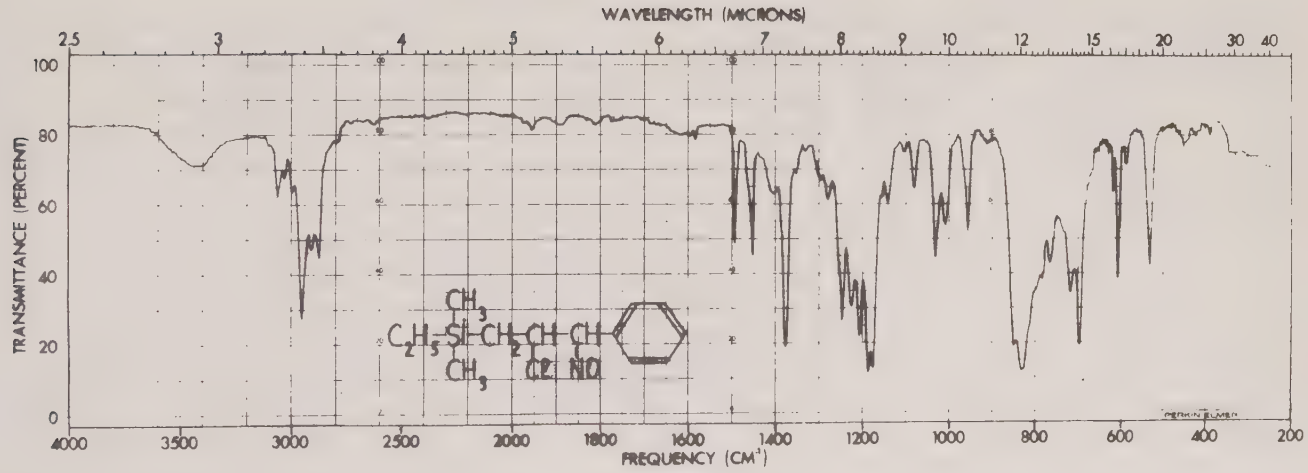
Ensuite nous donnons les spectres des nitrosochlorures de quatre cinnamylsilanes.

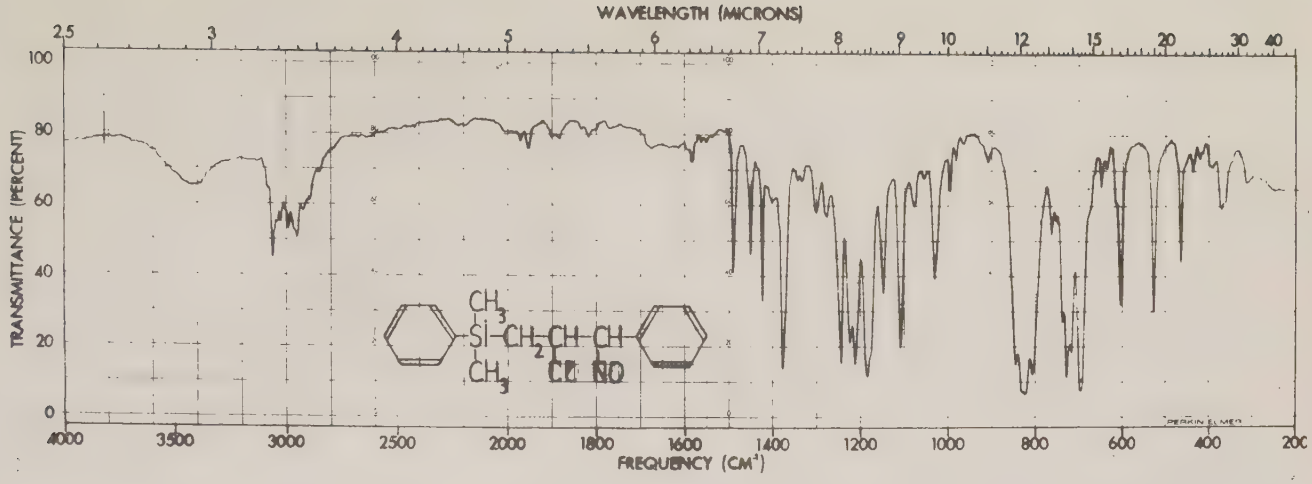

WAVELENGTH (MICRONS)
TRANSMITTANCE (PERCENT)
FREQUENCY (CM⁻¹)

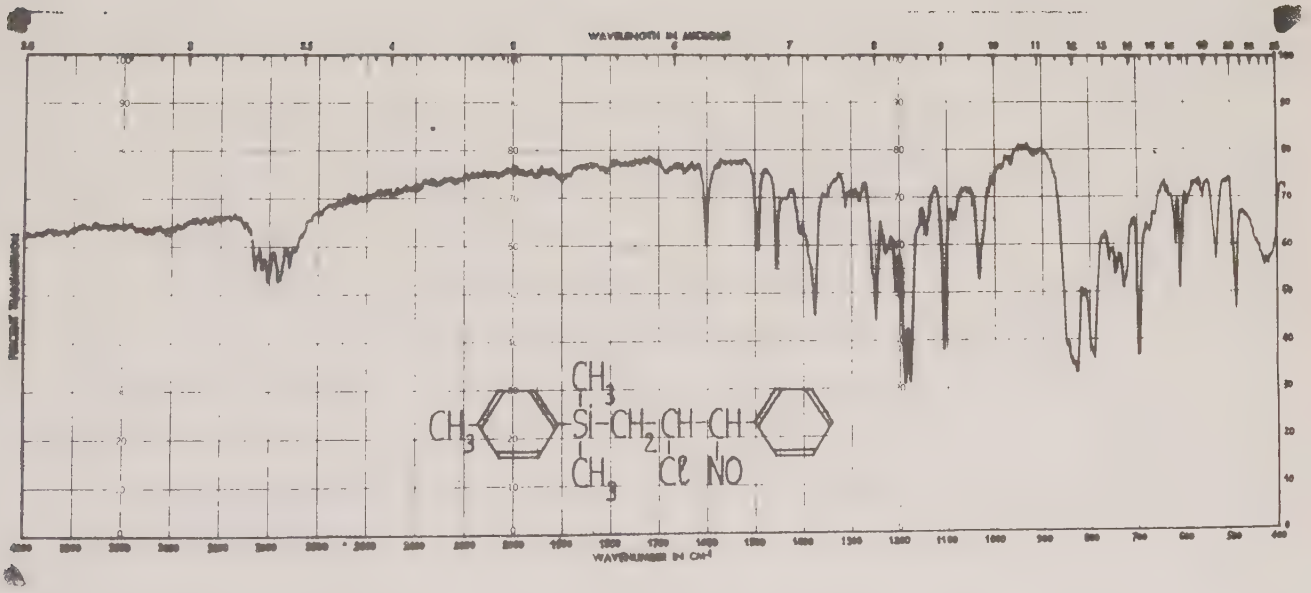

WAVELENGTH (MICRONS)
TRANSMITTANCE (PERCENT)
FREQUENCY (CM⁻¹)


FREQUENCY (CM⁻¹)


CH3
CH3-Si-CH2-CH-CH
CH3 Cl NO


WAVELENGTH (MICRONS)
2.5 3 4 5 6 7 8 9 10 12 15 20 30 40
TRANSMITTANCE (PERCENT)
100 80 60 40 20 0
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 200
FREQUENCY (CM-1)
CH3
C2H5-Si-CH2-CH-CH
CH3 Cl NO


WAVELENGTH (MICRONS)
2.5
3
4
5
6
7
8
9
10
12
15
20
30
40
100
80
60
40
20
0
TRANSMITTANCE (PERCENT)
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
FREQUENCY (CM⁻¹)
CH3
Si
CH2
CH
CH
CH3
Cℓ
NO


WAVELENGTH IN MICRONS
PERCENT TRANSMISSION
WAVENUMBER IN CM⁻¹
CH3
Si
CH2
CH
CH
CH3
Cℓ
NO

SPECTRE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Pour l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire, nous devons beaucoup à la compétence de MM. JACOT-GUILLARMOD et TABACCHI qui non seulement ont fait les spectres mais les ont aussi dépouillés et interprétés.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés en utilisant le deutérochloroforme comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence.

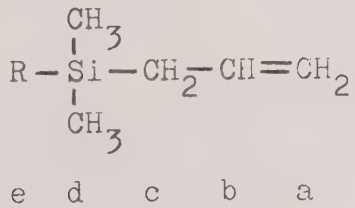
A. Silanes à chaîne éthylénique

1) Allylsilanes :

Si nous considérons les spectres R.M.N. des allylsilanes, nous constatons qu'ils présentent entre eux bien des ressemblances.

Spectre 1 allyltriméthylsilane
Spectre 2 allyl n-butyldiméthylsilane
Spectre 3 allyldiméthylisoamylsilane
Spectre 4 allyldiméthyl p-tolylsilane
Spectre 5 allylbenzyldiméthylsilane
Spectre 6 allyldiméthyl p-xylylsilane

Tous ces silanes à chaîne éthylénique correspondent à la formule générale



Nous rassemblons dans un tableau les valeurs du déplacement chimique (δ p.p.m.) des différents protons désignés par a, b, c, d et e.

Spectre	R	a	b	c	d	e
1	CH_3	4,8 (m)	5,8 (m)	1,5 (d)	0	0
2	n C_4H_9	4,8 (m)	5,8 (m)	1,5 (d)	0,1	1,25(CH_2) de n C_4H_9 0,85(CH_3) 0,4 CH_2–Si
3	iso C_5H_{11}	4,8 (m)	5,8 (m)	1,5 (d)	0,1	1,25(CH_2) et >CH– 0,85(CH_3) 0,4 CH_2–Si
4	p CH_3–C_6H_4–	4,8 (m)	5,8 (m)	1,7 (d)	0,1	7,3 (aromatiques) 2,3 (CH_3)
5	C_6H_5–CH_2	4,8 (m)	5,8 (m)	1,5 (d)	0,1	7,1 (aromatiques) 2,15 (CH_2)
6	p CH_3–C_6H_4–CH_2–	4,8 (m)	5,8 (m)	1,5 (d)	0,1	7,1 (aromatiques) 2,15 (CH_2) 2,3 (CH_3)

m : multiplet
d : doublet

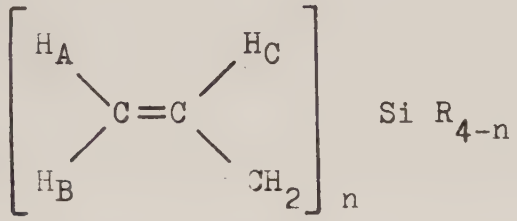
Tous ces spectres sont du type A_2 XYZ. Le proton (c) est partagé en un doublet (j = 6 Hz) par le proton oléfinique voisin (b). Chaque membre de ce doublet est divisé ensuite par couplage avec les deux autres protons oléfiniques (j = 1 Hz).

Le proton (b) est partagé par différents couplages (j_{trans} = 17 Hz et j_{cis} = 9 Hz) avec les autres protons oléfiniques et avec les protons méthyléniques (j = 1 Hz).

Le signal de l'un des protons (a) se retrouve dans le doublet à 4,9 p.p.m. tandis que l'autre apparaît dans les deux bandes à 4,9 et 4,7 p.p.m.

Ces deux protons sont faiblement couplés entre eux et avec le groupement méthylène, par contre le couplage avec le proton oléfinique (b) est très fort.

Ces résultats sont en accord avec ceux de MIRONOV (193) qui a étudié le spectre de résonance magnétique nucléaire d'un certain nombre d'allylsilanes dont il représente la formule générale selon le schéma



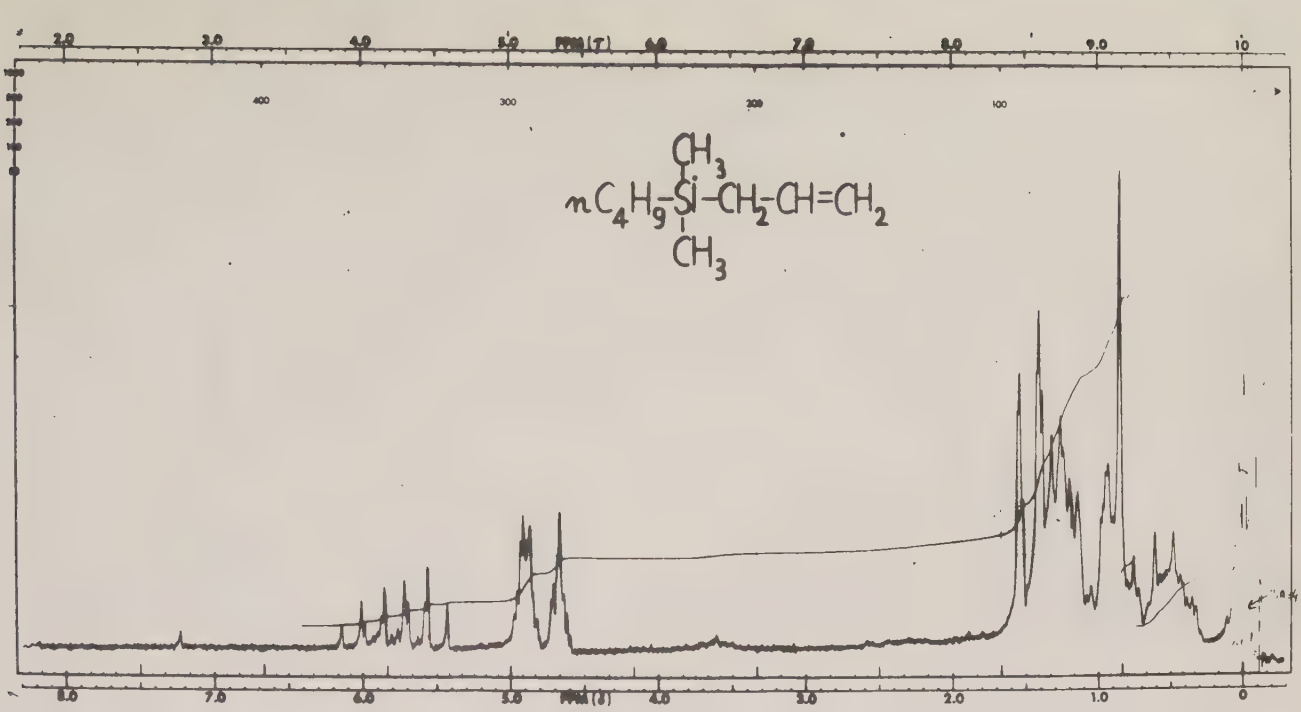
Dans le tableau qui suit, l'auteur a rassemblé les valeurs des déplacements chimiques pour H_A, H_C, CH_2 et CH_3

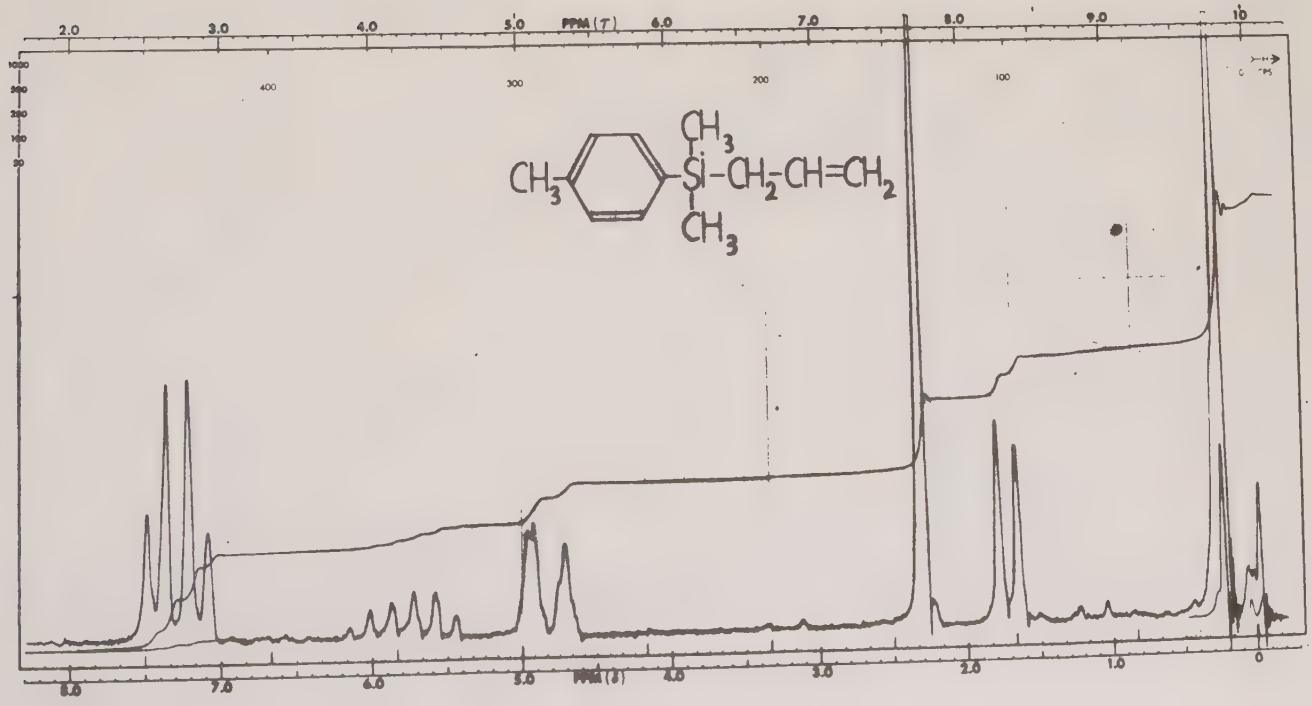
Composés	H_A	H_C	CH_2	CH_3
$(CH_3)_2Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	4,95	5,99	1,53	-0,05
$(CH_3)Si(CH_2-CH=CH_2)_3$	4,49	5,37	1,44	0,11
$(CH_3)_2HSi-CH_2-CH=CH_2$	4,54	5,47	1,57	0,20
$(CH_3)(C_6H_5)(H)SiCH_2-CH=CH_2$	-	5,97	1,76	0,27
$(C_6H_5)_2HSi-CH_2-CH=CH_2$	4,97	6,04	2,1	-
$(CH_3)_2ClSi-CH_2-CH=CH_2$	4,58	5,44	1,75	0,48
$(H)(C_2H_5O)_2Si-CH_2-CH=CH_2$	4,98	5,97	1,53	-
$(CH_3)Cl_2Si-CH_2-CH=CH_2$	4,71	5,41	1,98	0,77
$Cl_2Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	4,72	5,56	2,01	-
$(C_6H_5)F_2Si-CH_2-CH=CH_2$	4,71	5,49	1,73	-
$(CH_3)F_2Si-CH_2-CH=CH_2$	4,69	5,50	1,64	0,35
$F_2Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	4,67	5,36	1,70	-
$Br_3Si-CH_2-CH=CH_2$	4,85	5,45	2,50	-
$Cl_3Si-CH_2-CH=CH_2$	4,77	5,45	2,17	-

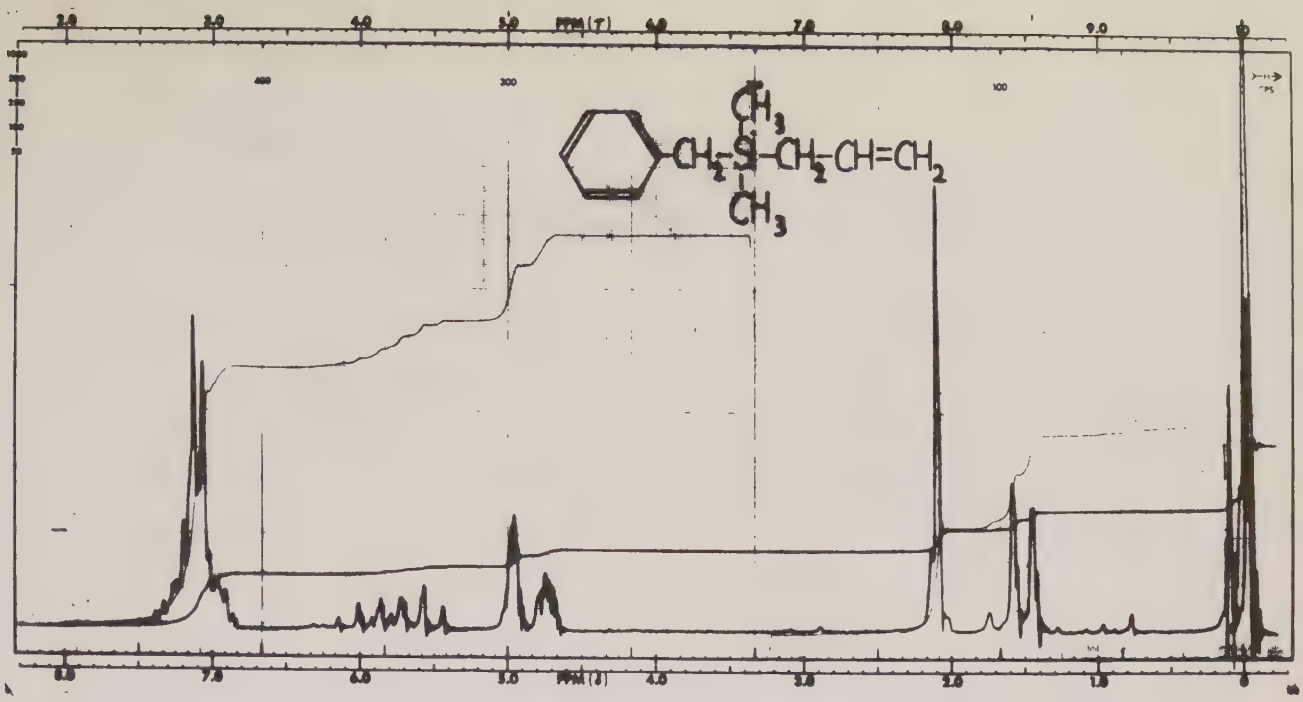
De même l'étude de CORRIU (194) sur le phénylallyldichlorosilane cite un multiplet δ = 5,88 p.p.m. pour $-CH=$, un multiplet δ = 4,89 p.p.m. pour $=CH_2$ et un doublet δ = 1,80 p.p.m. pour $-CH_2-$ du groupement allyle. Pour le phényle, l'auteur cite un massif centré à δ = 7,42 p.p.m.

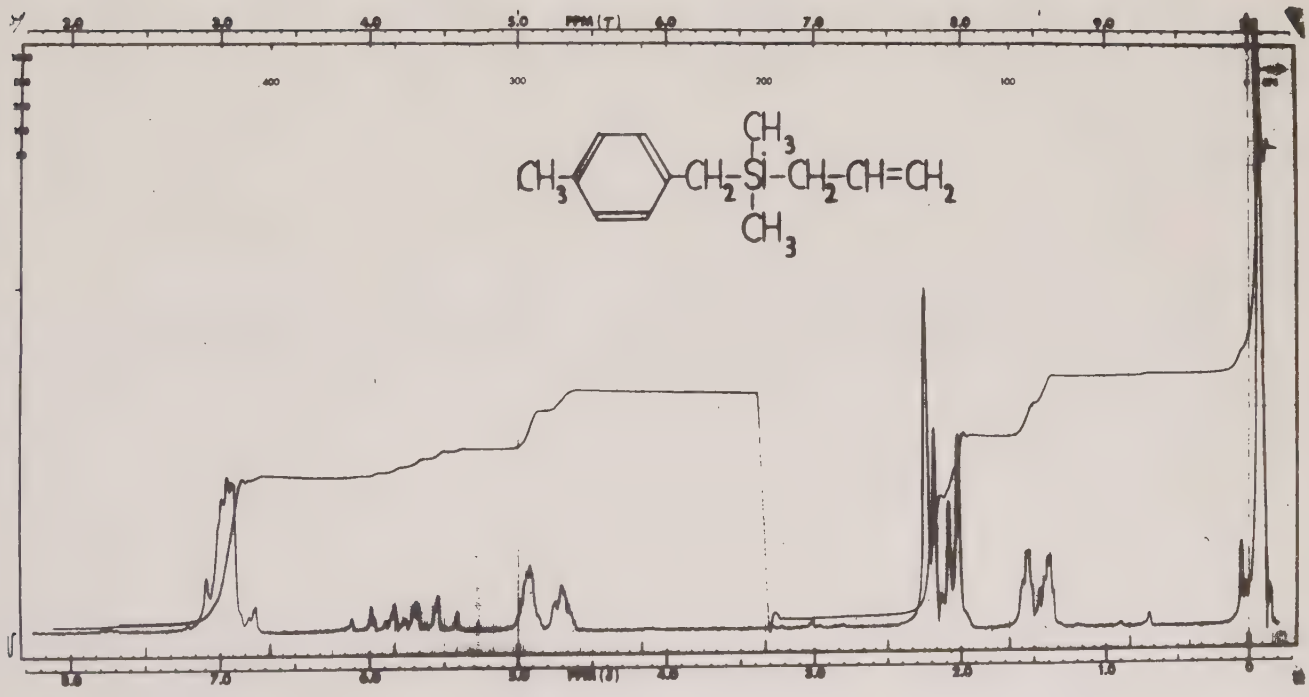
Les spectres de R.M.N. des allylsilanes que nous avons préparés confirment la structure de ces produits comme le montre le tableau des déplacements chimiques cité plus haut. L'intégration de ces spectres donne de bonnes valeurs du nombre de protons sauf pour le spectre 3 où l'intégration des protons aliphatiques est trop forte et pour le spectre 6 où l'intégration des protons aromatiques est trop forte également.

Nous donnons ci-après les spectres de quelques allylsilanes.


CH3
nC4H9-Si-CH2-CH=CH2
CH3


CH3
CH3-
Si-CH2-CH=CH2
CH3


CH3
CH2-Si-CH2-CH=CH2
CH3

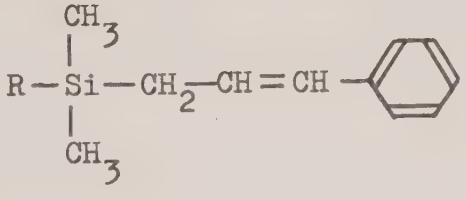

CH3
CH3
CH2-Si-CH2-CH=CH2
CH3

2) Cinnamylsilanes :

Si nous considérons les spectres des cinnamylsilanes nous constatons qu'ils présentent entre eux bien des ressemblances.

Spectre 1 cinnamyltriméthylsilane
Spectre 2 cinnamyldiméthyléthylsilane
Spectre 3 cinnamyldiméthyl n-propylsilane
Spectre 4 cinnamyl n-butyldiméthylsilane
Spectre 5 cinnamyldiméthylisoamylsilane
Spectre 6 cinnamyldiméthylphénylsilane
Spectre 7 cinnamyldiméthyl p-tolylsilane
Spectre 8 cinnamyldiméthyl p-xylylsilane
Spectre 9 cinnamyldiéthylméthylsilane

Les huit premiers de ces silanes répondent à la formule générale



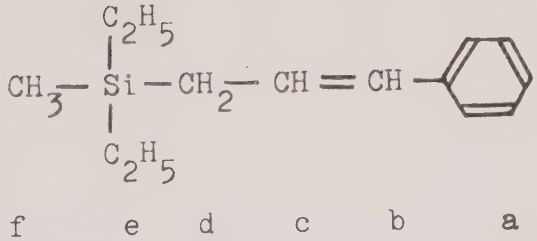
f e d c b a

Nous rassemblons dans un tableau les valeurs du déplacement chimique δ (p.p.m.) des différents protons désignés par a, b, c, d, e et f.

Spectre	R	a	b c	d	e	f
1	CH_3	7,3(m)	6,25(m)	1,65(q)	0-0,1	0-0,1
2	C_2H_5	7,3(m)	6,25(m)	1,65(q)	0,1	0,4-0,6 (m) (CH_2- Si-) 0,9 (s) (CH_3)
3	n C_3H_7	7,3(m)	6,25(m)	1,65(q)	0,1	0,95 (CH_3) 0,35-0,7 (m)(CH_2- Si-) 1-1,5 (m) (CH_2 aliph.)
4	n C_4H_9	7,3(m)	6,25(m)	1,65(q)	0,1	0,4-0,7 (m) (CH_2- Si-) 0,85 (CH_3) 1-1,5 (m) (CH_2 aliph.)
5	iso C_5H_{11}	7,3(m)	6,25(m)	1,65(q)	0,1	0,3-0,65 (CH_2- Si-) 0,9 (d) (CH_3) 1-1,4 (CH_2 aliph.)
6	C_6H_5	7,3(m)	6,25(m)	1,90(q)	0,3	7,4 (C_6H_5)
7	CH_3-C_6H_4	7,3(m)	6,25(m)	1,85(q)	0,3	2,3 (CH_3) 7,4 (-C_6H_4-)
8	CH_3-C_6H_4-CH_2	7,3(m)	6,25(m)	1,65(q)	0	2,25 (CH_3) 2,10 (CH_2) 7,05 (-C_6H_4-)

m = multiplet
q = quartet

Pour le spectre 9



f e d c b a

nous notons :

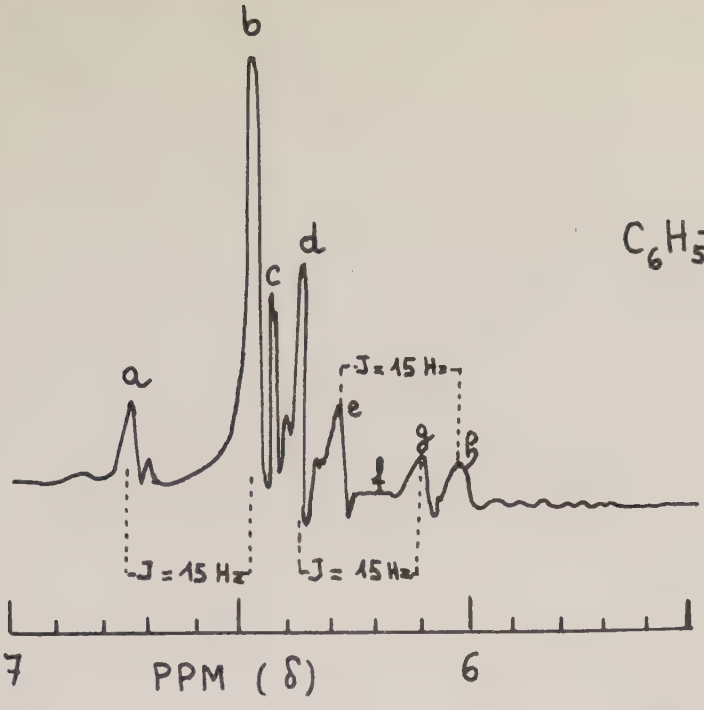
a : 7,3 (m)
b, c : 6,25 (m)
d : 1,65 (q)
e : 0,1
f : 0,30-0,75 (m) CH_2-Si ; 0,9 (d) $(\underline{CH}_3\text{-}CH_2)_2$;
1,1 $(\underline{CH}_2\text{-}CH_3)_2$

Tous ces silanes se terminent par le radical cinnamyle et les protons de ce groupement constitue un spectre ABXY. Les deux protons du groupement méthylène (d) donnent deux doublets par couplage avec le proton oléfinique voisin (j = 3 Hz).

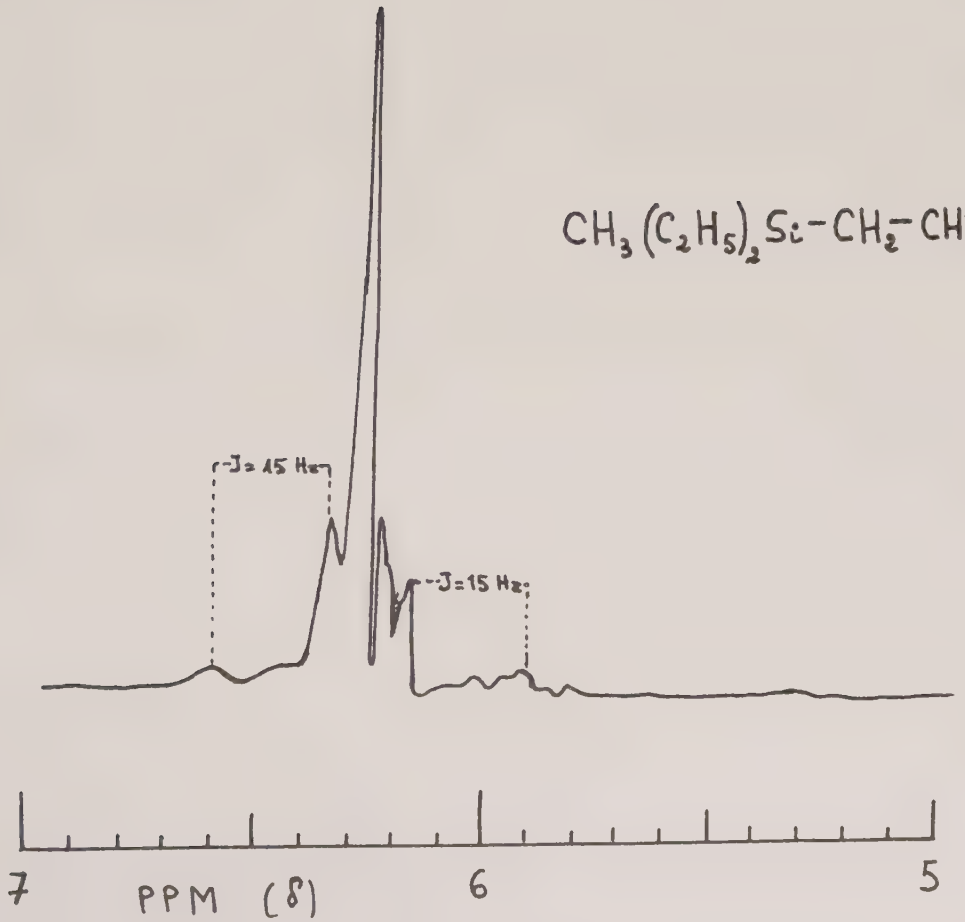
On peut essayer de comparer les spectres des cinnamylsilanes avec celui de l'alcool cinnamique qui est plus simple et qui montre les différentes parties du système A_2XY. Dans ce cas les protons du groupement méthylène se manifestent par un doublet mais le reste du spectre (partie XY) présente beaucoup d'analogie avec ce que nous observons avec nos produits. Il semble, en effet, que les deux membres du doublet du proton oléfinique (c) soient divisés en triplet. Mais, le plus souvent, une partie de ces signaux est malheureusement recouverte par le bruit de fond. Cependant, avec le spectre 9 nous pouvons comparer cette partie XY avec celle de l'alcool cinnamique.

Nous constatons ici aussi que le couplage entre les deux protons oléfiniques est égal à j = 15 Hz. Cette grande valeur est caractéristique de la forme trans. En général, pour les cinnamylsilanes il semble que cette dernière soit présente en fort pourcentage.

Les figures ci-après représentent la partie intéressante du spectre de l'alcool cinnamique et du spectre 9.



$C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$



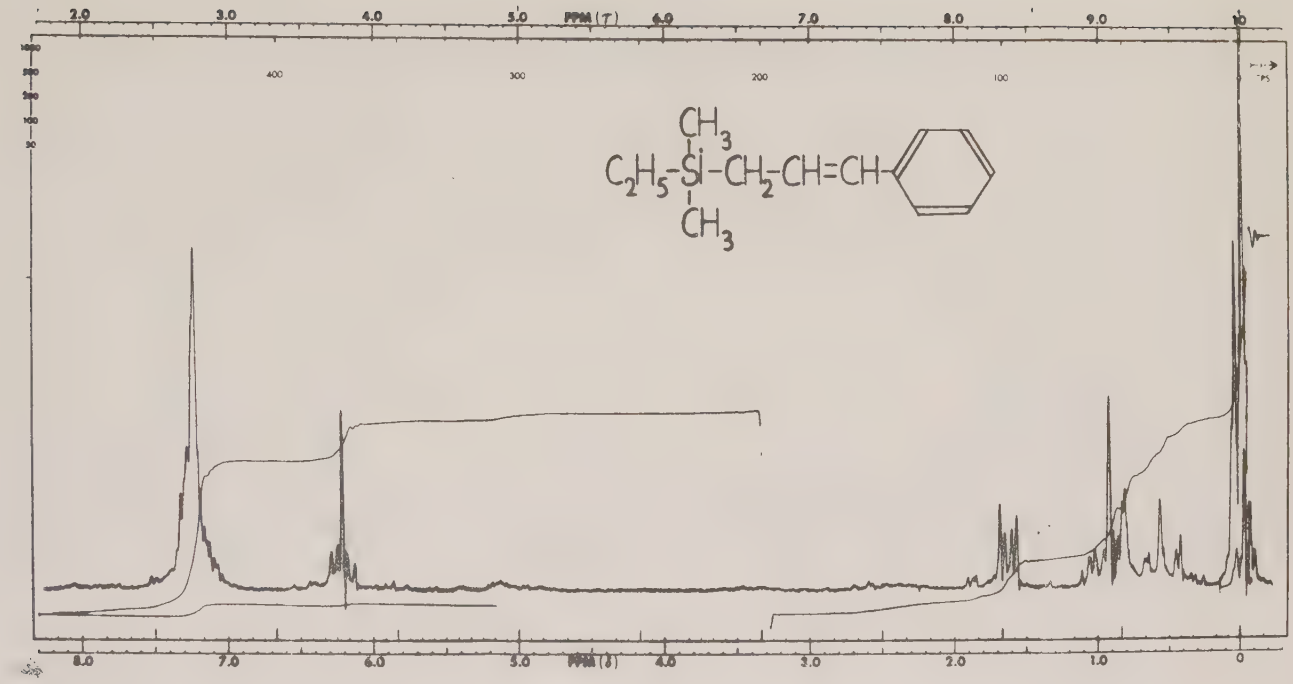
$CH_3(C_2H_5)_2Si-CH_2-CH=CH-C_6H_5$

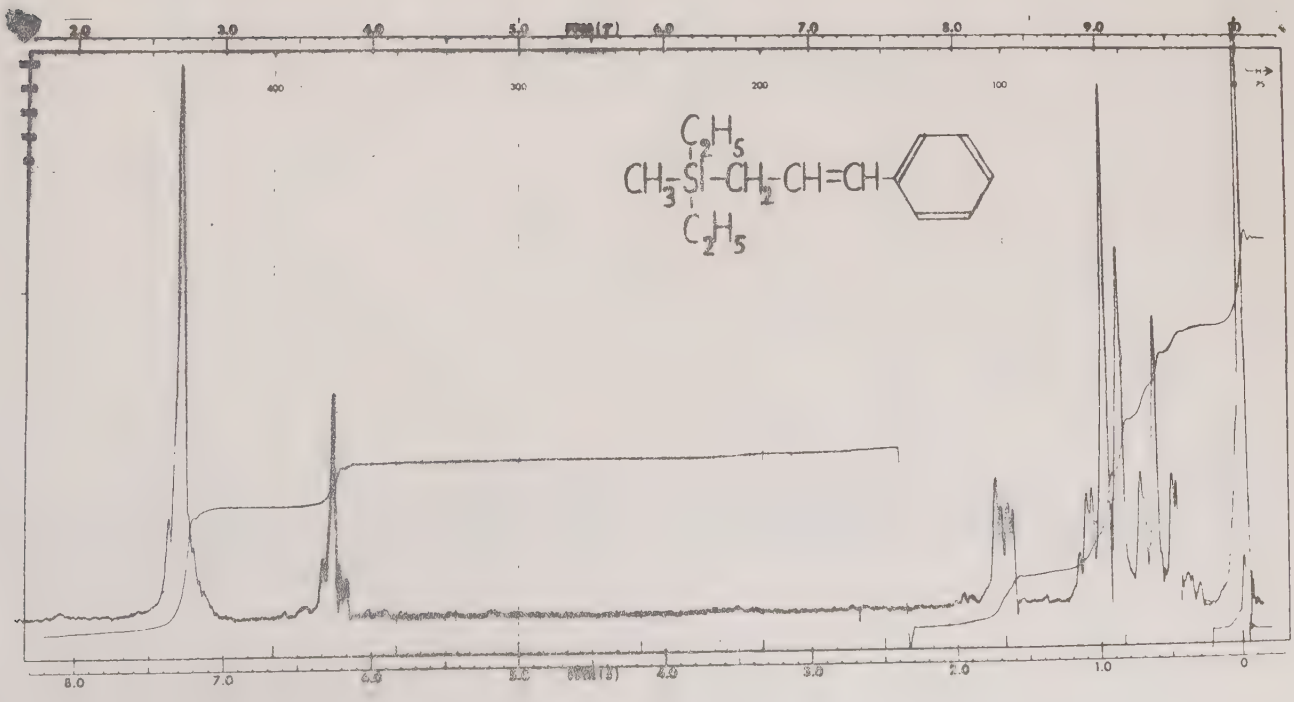
Les spectres des cinnamylsilanes que nous avons préparés confirment la structure de ces produits comme le montre le tableau des déplacements chimiques cité plus haut. Nous retrouvons les valeurs de δ caractérisant les différents protons constituant nos composés. Ces spectres mettent assez souvent en évidence que nous sommes en présence d'un mélange d'isomère cis et trans où ce dernier est la forme prédominante. Pour le spectre 9 le produit est vraisemblablement l'isomère trans. L'intégration de ces spectres est bonne pour le spectre 9 ; en général pour les cinnamylsilanes on observe une valeur trop grande à l'intégration des protons aromatiques. Ce fait peut provenir de la présence des deux isomères cis et trans.

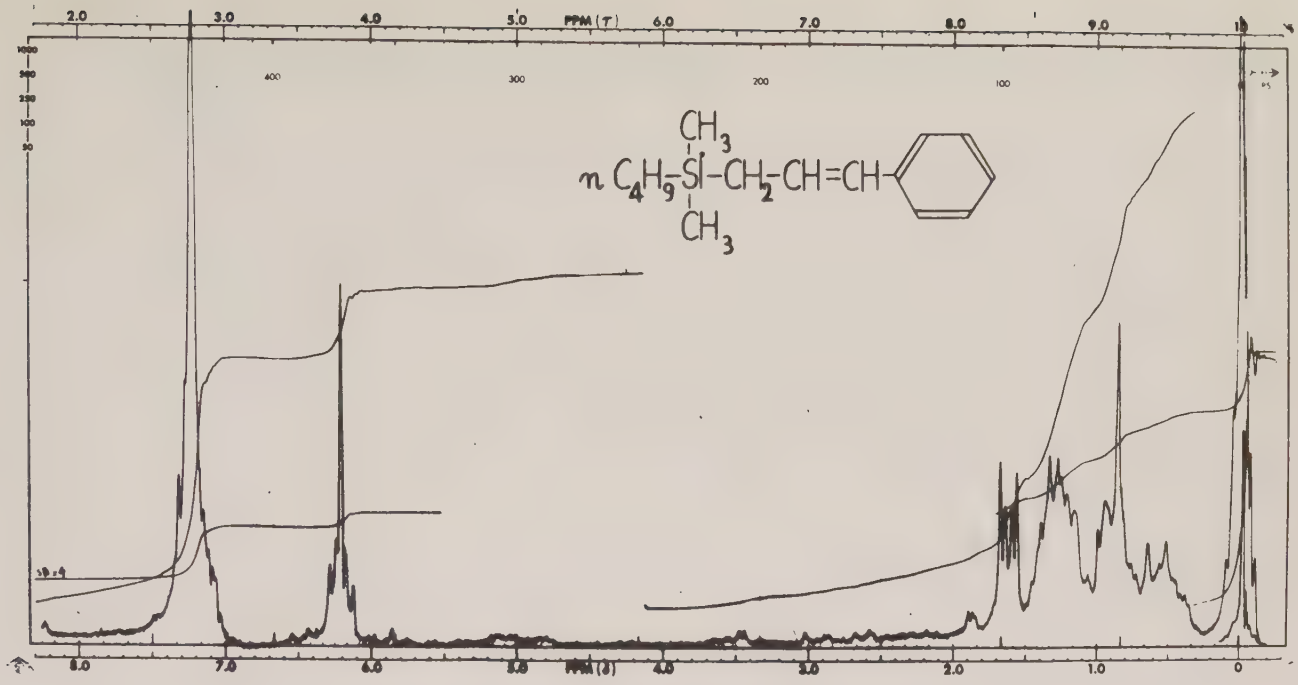
Pour le spectre 9 s'il s'agit clairement de l'isomère trans, il n'en est pas de même pour les autres. La présence de chloroforme dans le deutérochloroforme à 99 % peut aussi augmenter légèrement la valeur de l'intégrale vers 440 c.p.s. domaine des protons aromatiques. Enfin la présence de protons aromatiques supplémentaires peut s'expliquer par la présence d'impuretés telles que les produits de départ contenant des restes phényles mais aussi du diphényl-1,6 hexadiène-1,5 ou du diphényl-1,4 hexène-1.

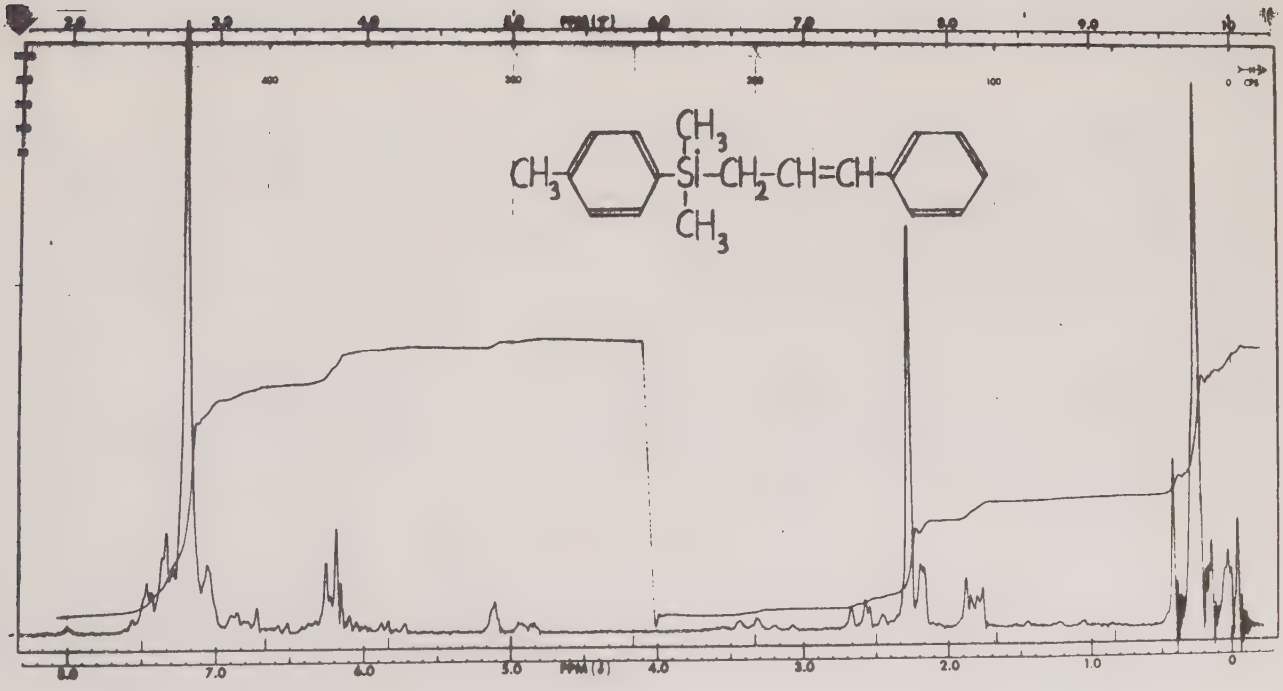
Le plus souvent l'intégration est de qualité moyenne, sauf pour le spectre 1, le spectre 5 et le spectre 6 où elle est moins bonne. Nous verrons que les silanes saturés correspondants confirment la structure des cinnamylsilanes.

Nous donnons ci-après quelques spectres R.M.N. de cinnamylsilanes.


CH3
C2H5-Si-CH2-CH=CH
CH3


C2H5
CH3-Si-CH2-CH=CH
C2H5


n C4H9-Si(CH3)2-CH2-CH=CH-
PPM(τ)
PPM(δ)

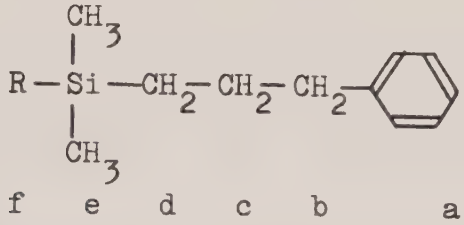

CH3-
Si(CH3)2-CH2-CH=CH-
PPM(δ)

B. Silanes à chaîne saturée obtenus par hydrogénation des cinnamylsilanes

Tous ces spectres présentent bien des ressemblances

Spectre 1 diméthyléthylsilyl-1 phényl-3 propane
Spectre 2 diméthyl n-propylsilyl-1 phényl-3 propane
Spectre 3 diméthylisoamylsilyl-1 phényl-3 propane
Spectre 4 diméthylphénylsilyl-1 phényl-3 propane
Spectre 5 diméthyl p-tolylsilyl-1 phényl-3 propane
Spectre 6 diméthyl p-xylylsilyl-1 phényl-3 propane.

Ces six silanes à chaîne saturée répondent à la formule générale



Nous rassemblons dans un tableau les valeurs du déplacement chimique δ (p.p.m.) des différents protons désignés par a, b, c, d, e, et f.

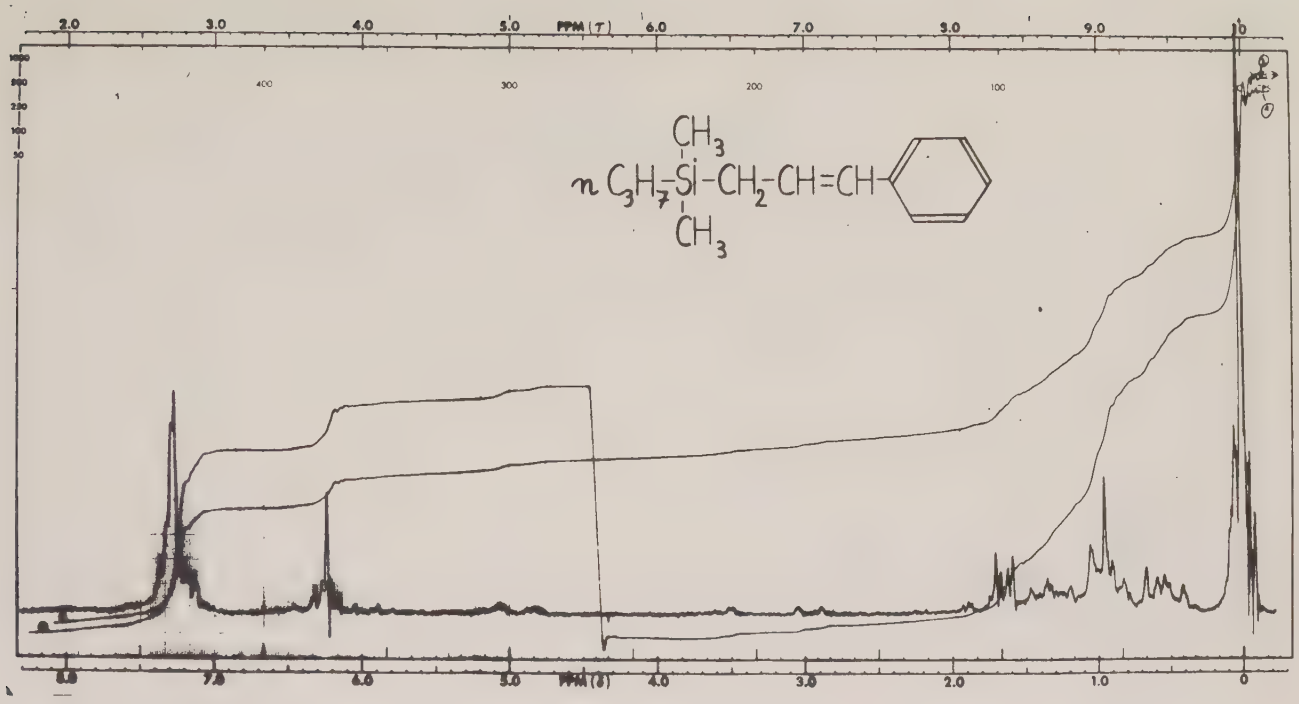
Tous ces spectres sont comparables. A 2,6 p.p.m. nous trouvons le triplet correspondant aux deux protons méthylènes (b) (j = 7 Hz). Les signaux des protons oléfiniques à 6,25 p.p.m. ont complètement disparu. Ce fait démontre que l'hydrogénation a été complète. Les signaux des protons aromatiques et du reste R n'ont pas subi de modifications par rapport à ceux des produits de départ.

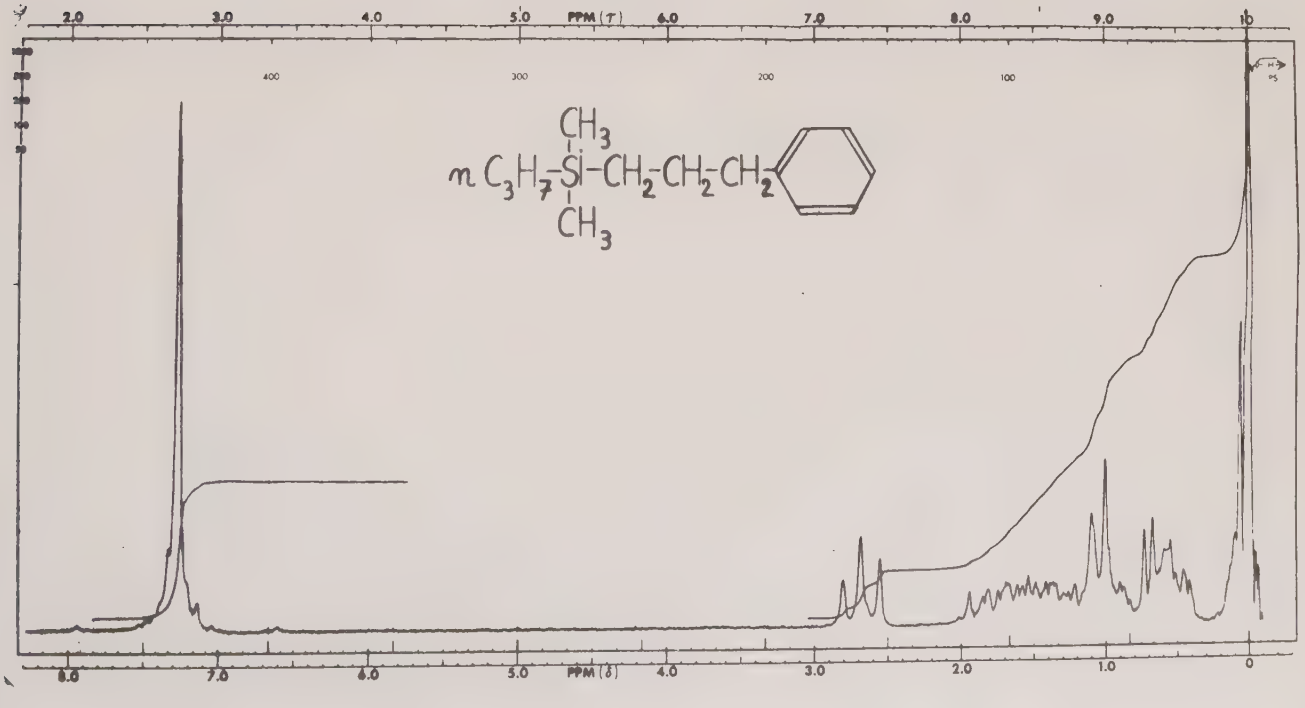
L'intégration de ces spectres conduit à d'assez bonnes valeurs du nombre de protons. Ces spectres confirment donc la structure de ces composés et par suite celle des cinnamylsilanes.

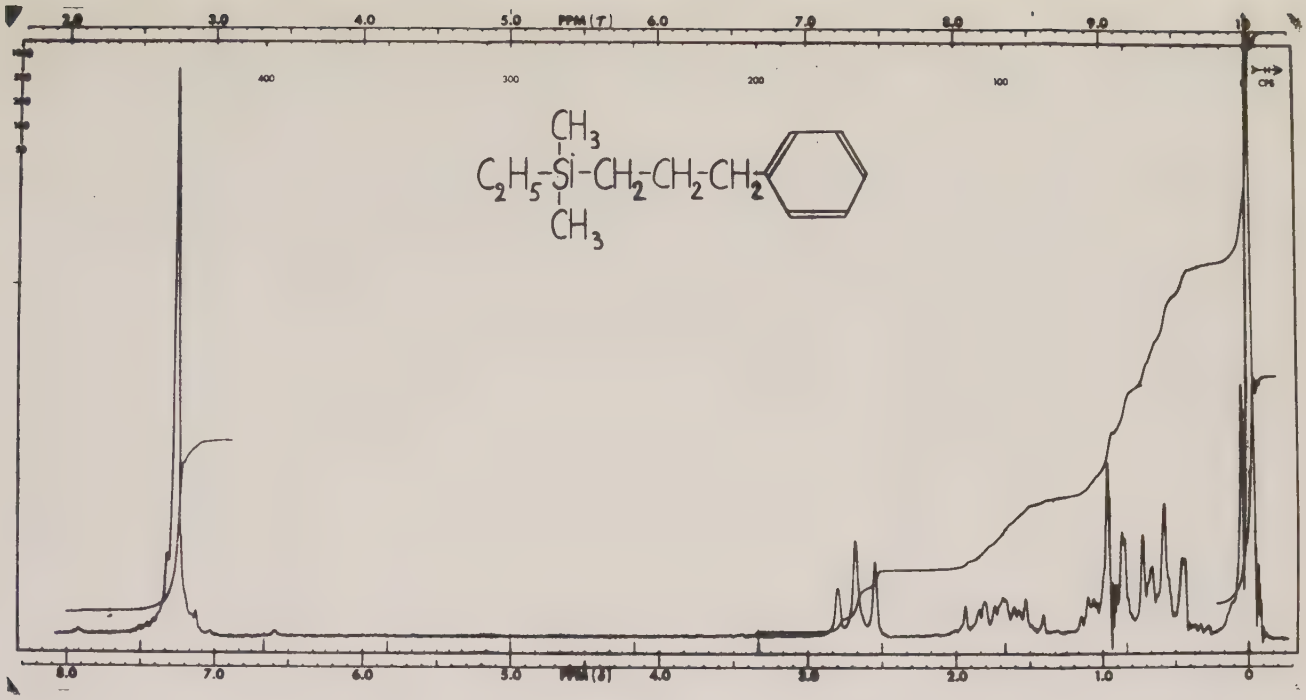
Spectre	R	a	b	c	d	e	f
1	C_2H_5	7,25	2,68(t)	1,3 à 1,9(m)	0,6 à 0,9	0,1	0,95 (CH_3) 0,6-0,9 ($-CH_2Si$)
2	n C_3H_7	7,28	2,68(t)	1,3 à 1,9(m)	0,4 à 0,9	0,1	1 (CH_3) 0,4-0,8 ($-CH_2Si$)
3	iso C_5H_{11}	7,28	2,68(t)	1,45 à 1,95(m)	0,4 à 0,7	0,1	0,95 (CH_3)$_2$CH- 1,05-1,45 (>CH-) 0,4-0,75 ($-CH_2Si$)
4	C_6H_5	7,18	2,6 (t)	1,3 à 1,9(m)	0,6 à 0,95	0,26	7,18 (C_6H_5)
5	$CH_3C_6H_4$	7,18	2,62(t)	1,35 à 1,9(m)	0,6 à 0,92	0,2	2,32 ($CH_3-C_6H_4$)
6	$CH_3C_6H_4-CH_2$	7,22	2,65(t)	1,35 à 1,9(m)	0,4 à 0,9	0,1	2,3 ($CH_3C_6H_4$) 2,1 ($Si-CH_2-C_6H_4$)

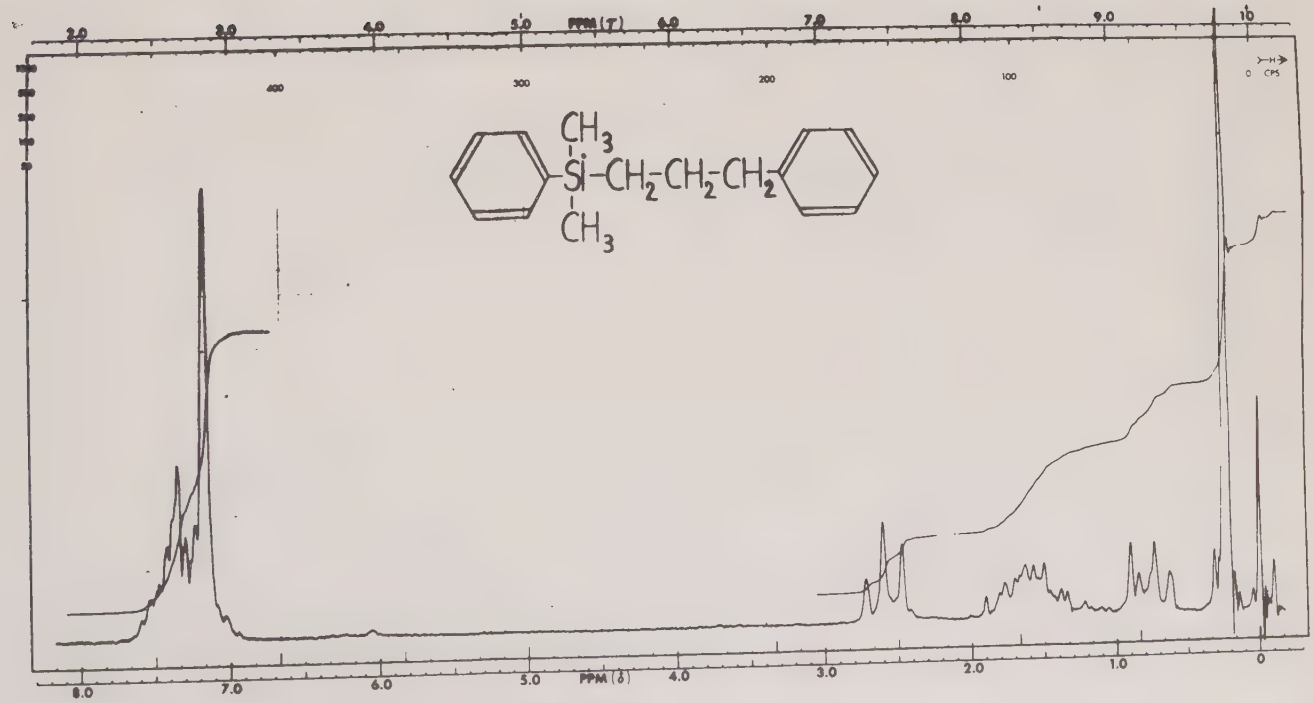
Pour permettre des comparaisons nous réunissons les spectres du diméthyl n-propylsilyl-1 phényl-3 propène-2 et du diméthyl n-propylsilyl-1 phényl-3 propane.

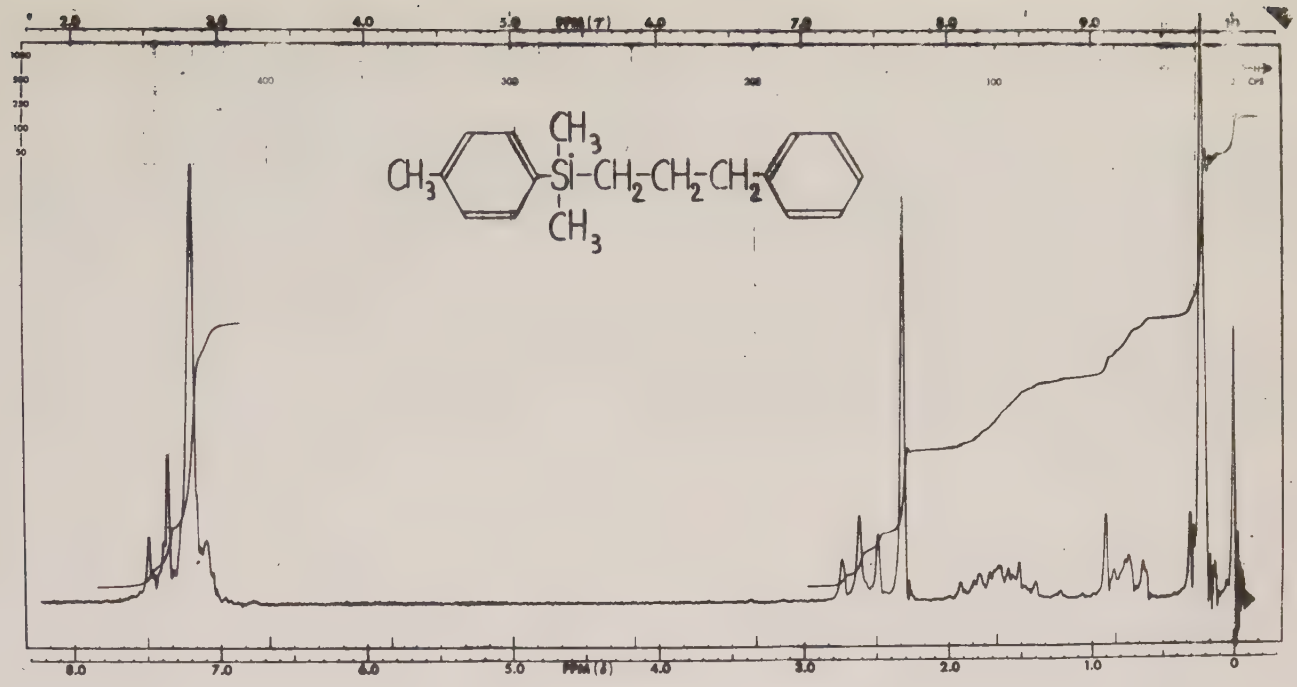
Ensuite nous donnons les spectres des produits d'hydrogénation de quelques cinnamylsilanes.

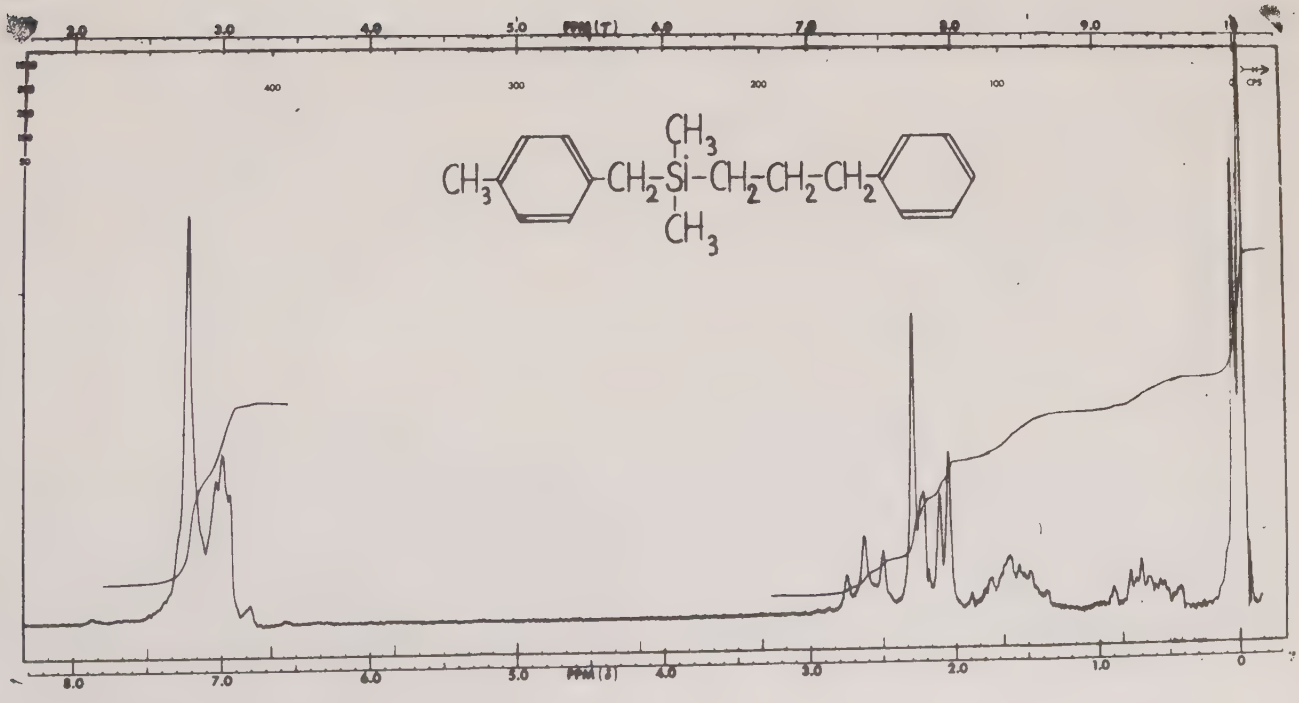

2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
400
300
200
100
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0
n C3H7-Si(CH3)2-CH2-CH=CH-


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
400
300
200
100
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0
n C3H7-Si(CH3)2-CH2-CH2-CH2-


PPM (τ)
PPM (δ)
CPS


PPM (τ)
PPM (δ)
CPS


CH3
Si
CH2 CH2 CH2
CH3
CH3
PPM(τ)
PPM(δ)
CPS


CH3
CH3
CH2
Si
CH2 CH2 CH2
CH3
PPM(τ)
PPM(δ)
CPS

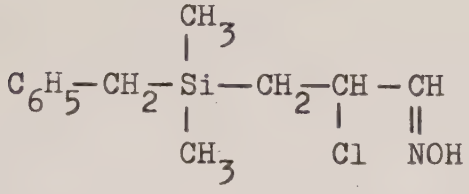
C. Nitrosochlorures des silanes à chaîne éthylénique

Nous trouvons dans la littérature l'étude R.M.N. du nitrosochlorure du cyclohexène par ZEFIROV (195) qui attribue un sextet à δ = 4,34 p.p.m. au proton adjacent à l'atome de chlore et un sextet à δ = 5,53 p.p.m. au proton adjacent à l'atome d'azote.

a) Nitrosochlorure de l'allylbenzyldiméthylsilane

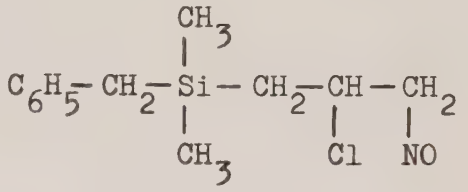
D'après le spectre de résonance magnétique nucléaire cette substance serait probablement un mélange des deux produits ayant les formules suivantes :

A



et

B



Dans le cas de A on devrait avoir 2 protons et dans le cas de B 3 protons.

L'intégration du multiplet entre 4 et 5 p.p.m. ne donne en effet que 2,5 protons. Le proton du groupement oximino doit se trouver sous forme d'une bande large à 10-11 p.p.m.

Nous rappelons que les spectres I.R. et U.V. mettent en évidence le groupement nitroso dimère.

Nous trouvons dans ce spectre les autres pics suivants :

7,15 p.p.m. C_6H_5- . 2,18 p.p.m. (s) C_6H_5-CH_2
1,2 p.p.m. (d) Si-CH_2. 0,1 p.p.m. $(CH_3)_2$Si-

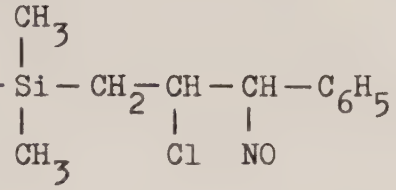
b) Nitrosochlorures des cinnamylsilanes

Nous constatons sur ces spectres beaucoup d'analogie entre eux. Nous trouvons dans tous ces spectres deux groupes de signaux différents à 4,5-5 p.p.m. et 6,4-6,6 p.p.m. L'intégration nous montre que chaque groupe correspond à un proton mais nous ne pouvons pas dire de façon certaine sur quel carbone se trouve le groupement nitroso et l'halogène.

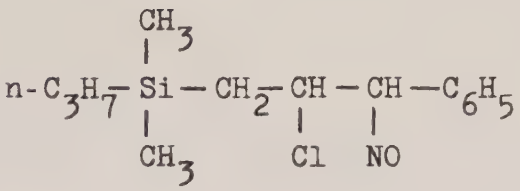
Les protons aromatiques se trouvent à 7,3-7,5 p.p.m. et les deux protons méthylène donnent un doublet large vers 1 p.p.m.

Les nitrosochlorures suivants ont été étudiés en résonance magnétique nucléaire.

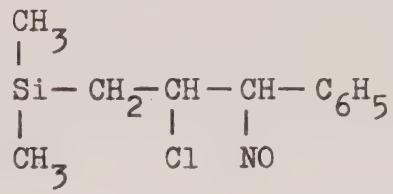
Spectre 1



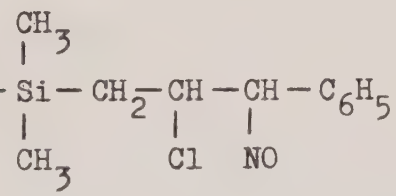
Spectre 2



Spectre 3 iso



Spectre 4



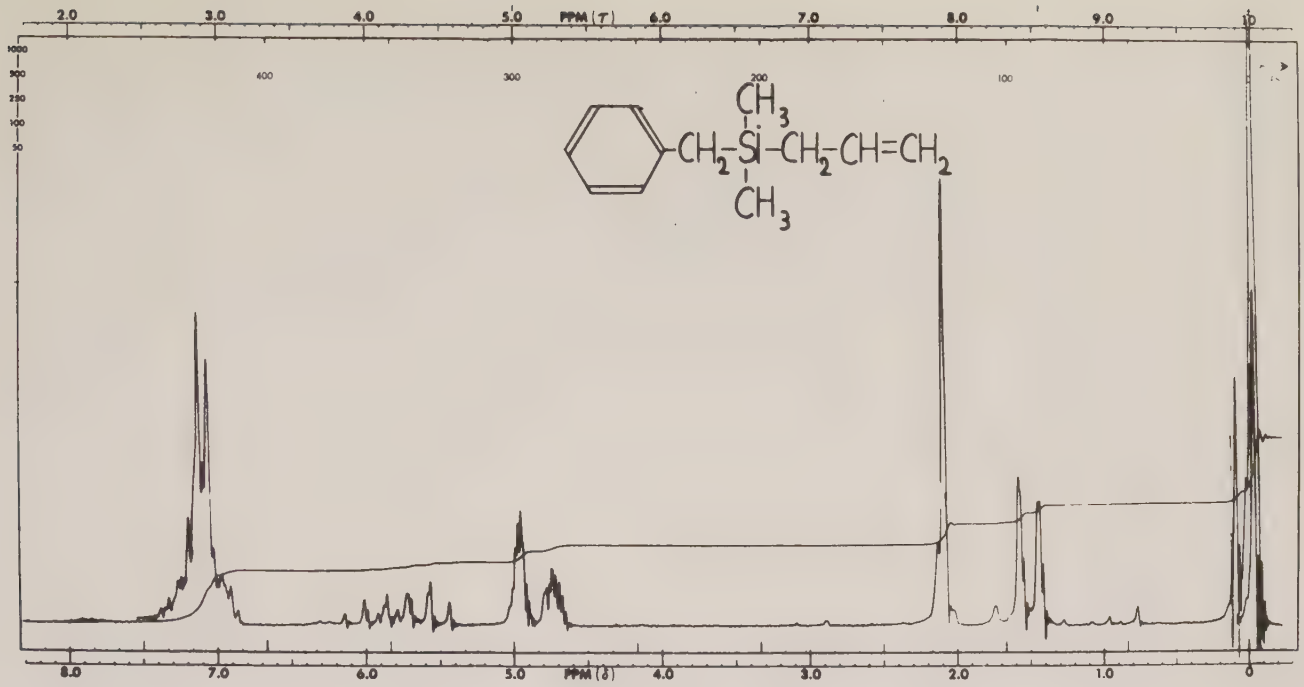
L'intégration de ces spectres est en général assez bonne sauf pour le spectre 3 où l'on trouve une valeur légèrement forte du nombre de protons.

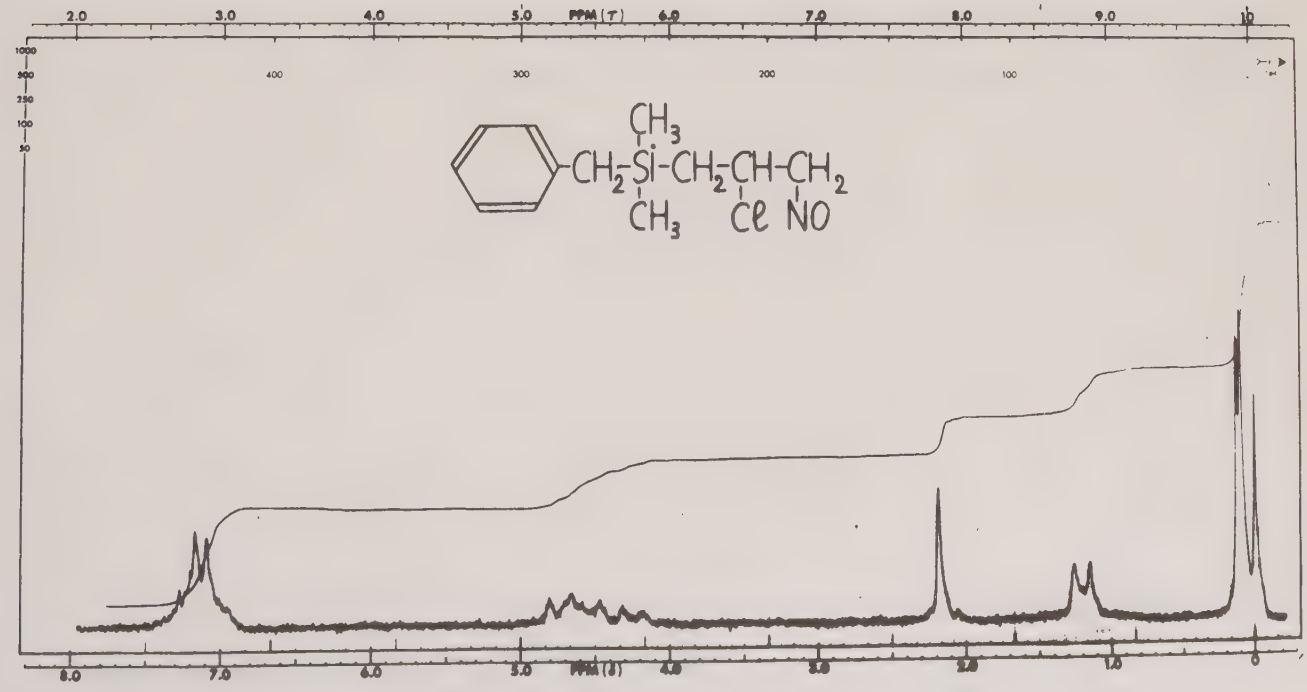
Nous présentons successivement les spectres R.M.N. :

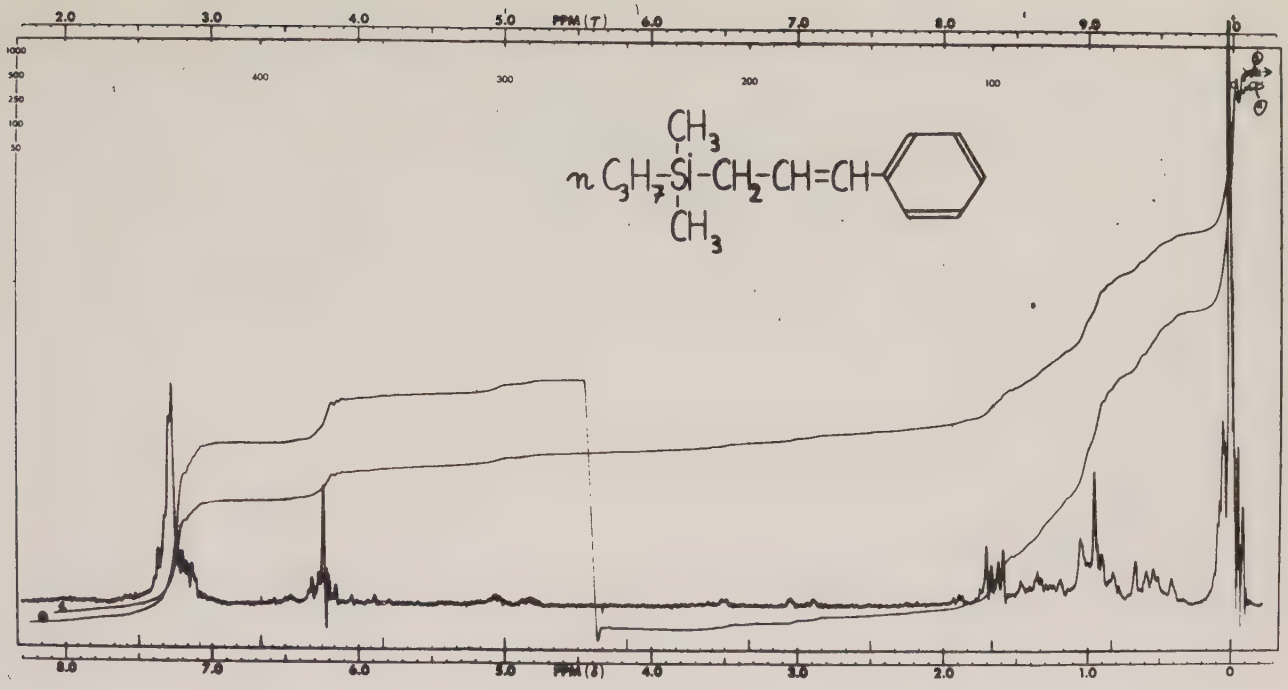
a) de l'allylbenzyldiméthylsilane et de son nitrosochlorure.

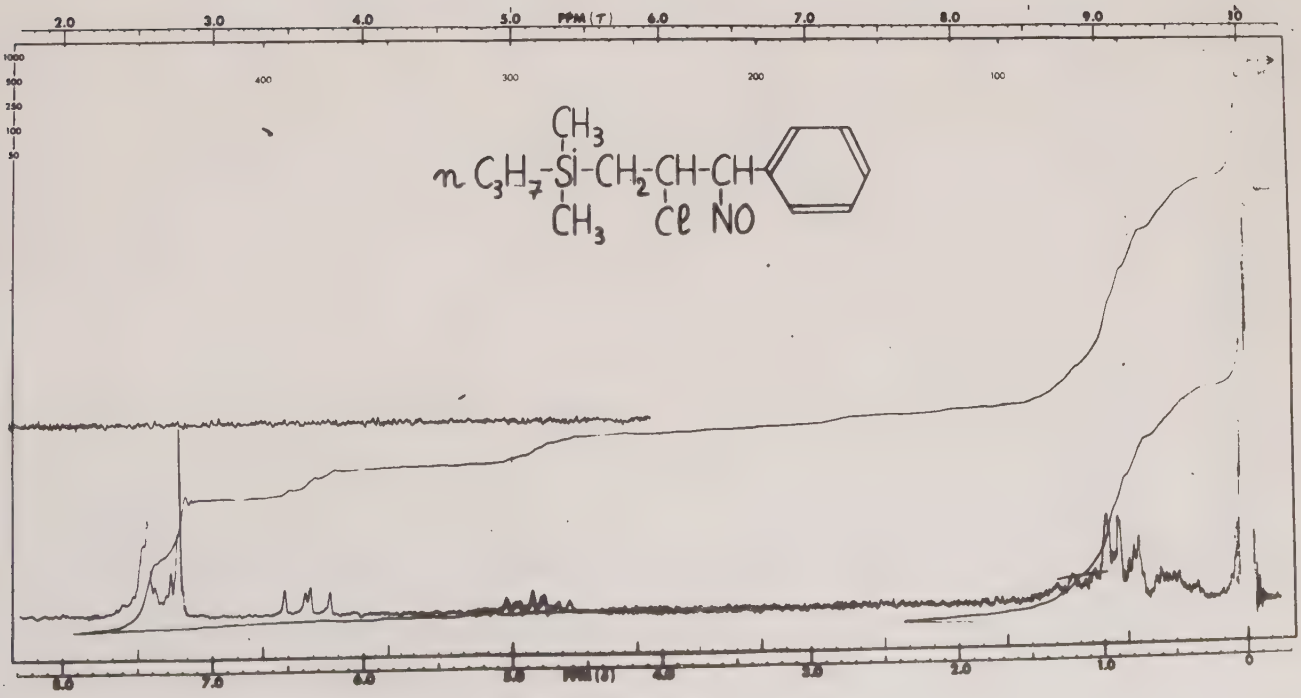
b) du diméthyl n-propylsilyl-1 phényl-3 propène-2 et de son nitrosochlorure.

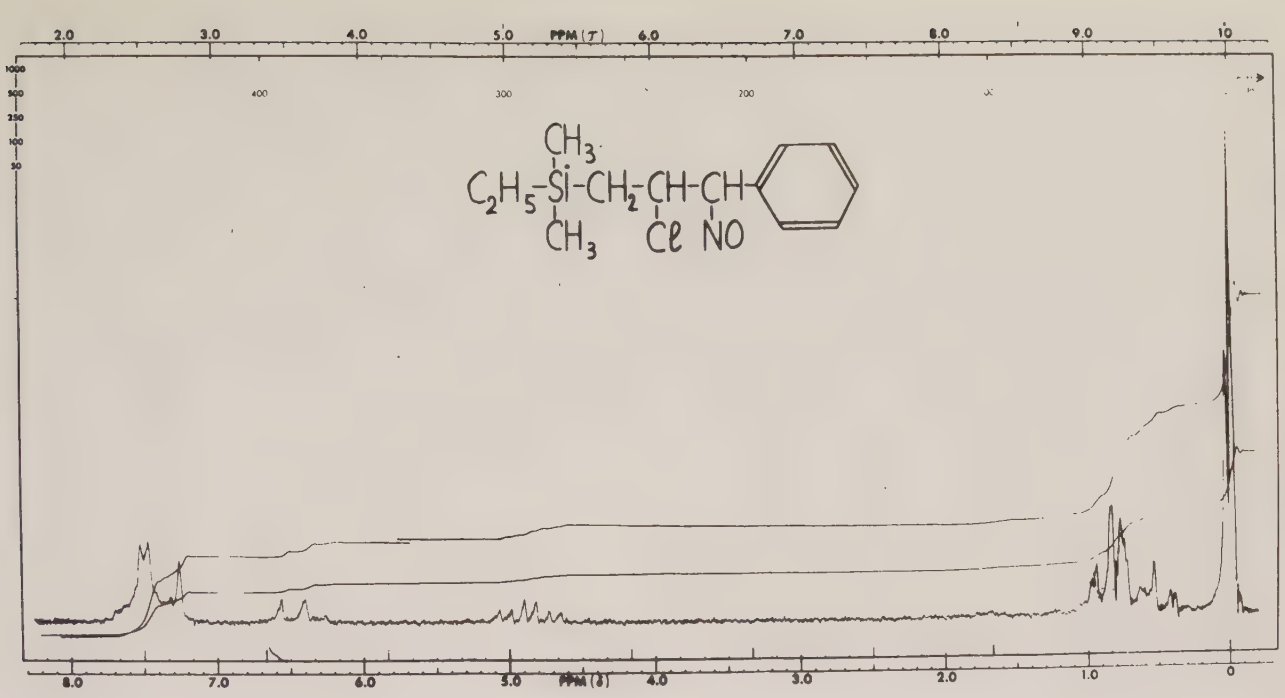
c) de quelques nitrosochlorures des cinnamylsilanes.

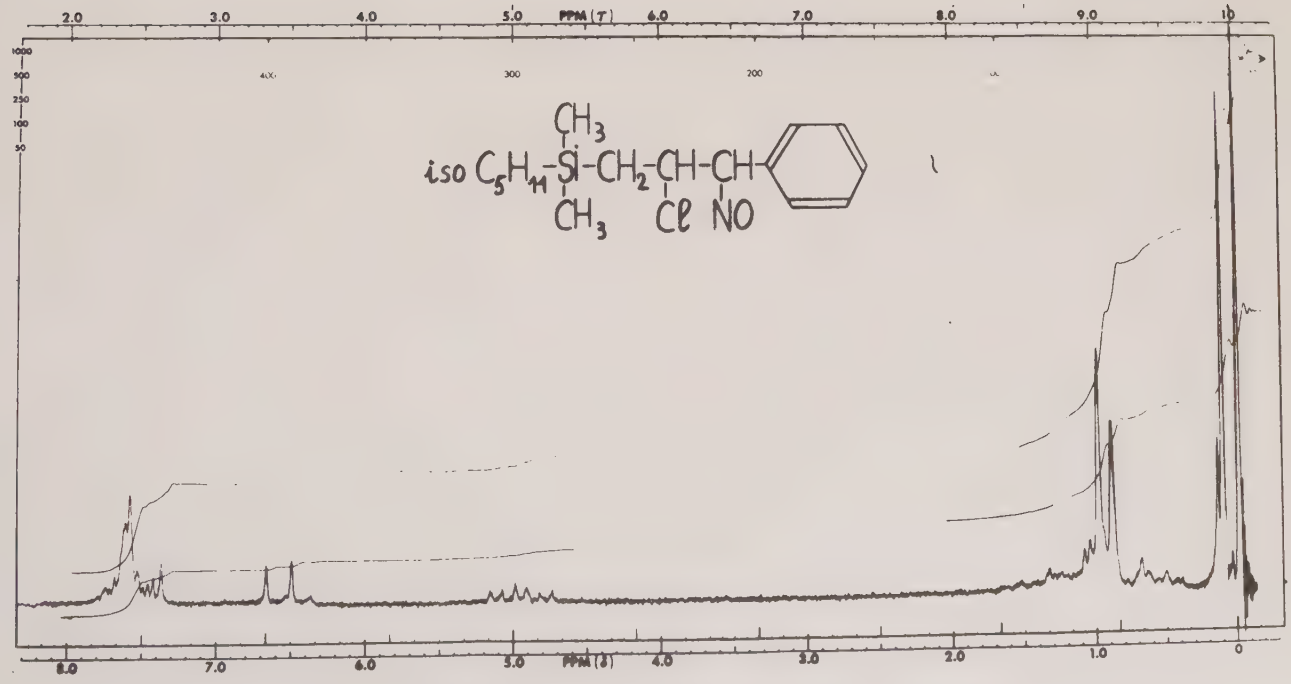

PPM (τ)
PPM (δ)
CH3
CH2-Si-CH2-CH=CH2
CH3

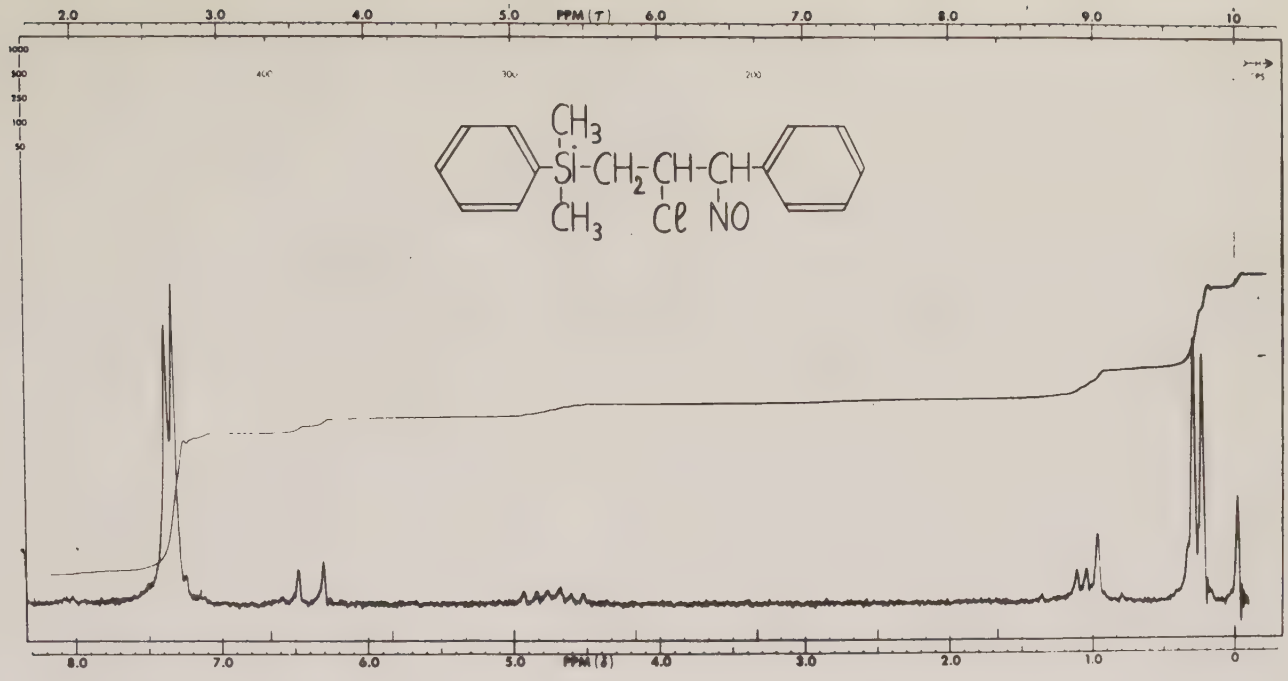

PPM (τ)
PPM (δ)
CH3
CH2-Si-CH2-CH-CH2
CH3
Ce NO


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (T)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
CH3
n C3H7-Si-CH2-CH=CH
CH3
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (T)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
CH3
n C3H7-Si-CH2-CH-CH
CH3
Cℓ NO
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0


2.0 3.0 4.0 5.0 PPM(τ) 6.0 7.0 8.0 9.0 10
1000 500 250 100 50
400 300 200
8.0 7.0 6.0 5.0 PPM(δ) 4.0 3.0 2.0 1.0 0


2.0 3.0 4.0 5.0 PPM(τ) 6.0 7.0 8.0 9.0 10
1000 500 250 100 50
300 200
8.0 7.0 6.0 5.0 PPM(δ) 4.0 3.0 2.0 1.0 0


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
CH3
Si
CH2
CH
CH
CH3
Cℓ
NO
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

RESUME

Notre travail a été consacré à la préparation de silanes à chaîne éthylénique et à l'étude de leur comportement à l'égard du chlorure de nitrosyle. Nous avons complété nos recherches par une analyse spectrale des produits obtenus.

La synthèse des silanes à chaîne éthylénique nous a amené tout d'abord à préparer des organohalogénosilanes qui sont décrits pour la plupart sauf deux. Nous avons montré ou confirmé qualitativement et quantitativement que, lorsque pour une telle synthèse nous utilisons un réactif de Grignard préparé à partir d'un bromure d'alkyle et un chlorosilane, le produit obtenu est un mélange de trialkylbromosilane et de trialkylchlorosilane. Ainsi, l'isoamyldiméthylchlorosilane, non encore décrit dans la littérature, attendu dans la réaction entre le bromure d'isoamylmagnésium et le diméthyldichlorosilane est un mélange de dérivé chloré et de dérivé bromé. Nous avons déterminé les pourcentages d'organochlorosilane et d'organobromosilane dans le mélange.

Puis notre travail a consisté à faire la synthèse de silanes à chaîne éthylénique qui n'étaient pas encore décrits, excepté l'allyltriméthylsilane. Ces silanes possédant une double liaison sur une chaîne peuvent se rattacher à deux séries : une première famille de composés où la double liaison est introduite par le groupement allyle et une deuxième où la double liaison est introduite par le groupement cinnamyle. Ceci fait que la liaison non saturée est toujours en position β par rapport à l'atome de silicium. Pour la synthèse de ces silanes à chaîne éthylénique nous avons toujours utilisé la réaction de Barbier consistant à faire réagir le mélange de l'organohalogénosilane et du bromure d'allyle ou du bromure de cinnamyle avec le magnésium en suspension dans le solvant. Ce dernier est l'éther dans le cas des allylsilanes et le tétrahydrofurane dans le cas des cinnamylsilanes. Cette réaction de Barbier est utilisée de préférence à une synthèse selon Grignard qui consisterait à faire d'abord le composé organomagnésien éthylénique et à lui ajouter ensuite l ' organohalogénosilane. On limite ainsi la réaction du réactif de Grignard avec lui-même et avec le dérivé halogéné éthylénique. Cet inconvénient n'est sûrement pas totalement éliminé. En effet, nous avons trouvé, dans les résidus de distillation des cinnamylsilanes, du diphényl-1,6 hexadiène-1,5 et du diphényl-1,4 hexène-1. Par hydrogénation catalytique de plusieurs de ces silanes à chaîne éthylénique nous avons isolé

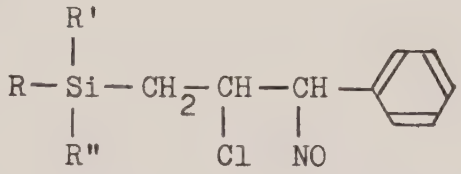
les silanes à chaîne saturée dont un seul est cité dans la littérature et dont la synthèse a été effectuée par une autre voie. A titre de comparaison nous avons préparé par réaction de Barbier le benzyldiméthyl n-propylsilane et le diméthyl n-propyl p-tolylsilane identiques aux silanes obtenus par hydrogénation des composés allyliques correspondants.

Nos recherches ont été consacrées ensuite à l'étude de l'action du chlorure de nitrosyle sur les silanes à chaîne éthylénique. Pour la première fois à notre connaissance nous avons réussi à isoler un certain nombre de nitrosochlorures de composés organosiliciques.

Dans la série des allylsilanes nous n'avons pas étudié l'action du chlorure de nitrosyle sur tous les silanes préparés mais seulement sur trois. Pour l'allyl n-butyldiméthylsilane malgré plusieurs essais répétés, nous n'avons pu constater qu'une réaction rapide mais nous n'avons pu isoler le nitrosochlorure. Pour l'allyldiméthyl p-tolylsilane nous avons pu obtenir avec beaucoup de difficulté le nitrosochlorure qui s'est montré très instable, se décomposant très rapidement en quelques heures même maintenu au froid. Le nitrosochlorure de l'allylbenzyldiméthylsilane s'est montré beaucoup plus stable et se forme avec un bon rendement. Par action de la pipéridine sur ce nitrosochlorure nous avons isolé le nitrolpipéridide de l'allylbenzyldiméthylsilane. L'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure en présence de nickel de Raney sous pression de 50 atm. vers 60-80º nous a permis d'isoler l'amine correspondante et son chlorhydrate. Nous avons vérifié que le chlorure de nitrosyle s'additionne sur l'allylbenzyldiméthylsilane en respectant la règle de Markovnikov confirmant ainsi la formule que nous lui attribuons. Pour cela, nous avons synthétisé le chlorhydrate de la γ (benzyldiméthylsilyl) propylamine par une autre voie et il s'est montré identique à celui que nous avons obtenu par hydrogénation catalytique du nitrosochlorure de l'allylbenzyldiméthylsilane. Au cours de la synthèse de ce chlorhydrate d'amine, nous avons préparé un acide, un chlorure d'acide et un amide non décrits dans la littérature.

Dans la série des cinnamylsilanes nous avons réussi à isoler les dix nitrosochlorures correspondant aux dix silanes considérés. Parfois nous avons éprouvé quelques peines à obtenir ces dérivés et il a fallu faire plusieurs essais. Ces nitrosochlorures sont assez stables et se font avec des rendements acceptables (50 %) sauf ceux du cinnamyl n-butyldiméthylsilane (25 %) et du cinnamyldiméthyl p-xylylsilane (10 %). Par hydrogénation catalytique sous 50 atm. en présence de nickel de Raney vers 60-80º de trois de ces nitrosochlorures, nous avons isolé les amines siliciées correspondantes avec de très faibles rendements.

Nous avons caractérisé à côté de ces amines siliciées la présence de la phényl-1 propylamine que nous obtenons en tête de distillation avec un rendement de 36 à 57 %. Si nous considérons la position de l'atome de chlore en β par rapport à l'atome de silicium dans le nitrosochlorure, la coupure de la liaison silicium-carbone ne doit pas nous étonner. Les atomes de carbone de la double liaison éthylénique des cinnamylsilanes étant également hydrogénés la règle de Markovnikov ne s'applique pas. La présence de la phényl-1 propylamine nous a fait penser que peut-être la formule du nitrosochlorure pouvait s'écrire :



Nous avons alors montré le sens de l'addition du chlorure de nitrosyle sur le cinnamyltriméthylsilane. Pour cela nous avons préparé la β (triméthylsilyl)propiophénone déjà décrite dans la littérature et nous avons fait l'oxime de cette cétone qui n'avait pas été isolée jusqu'ici. L'hydrogénation catalytique de cette oxime, sous pression en présence de nickel de Raney, nous a conduit à un chlorhydrate d'amine identique à celui obtenu par hydrogénation catalytique du nitrosochlorure du cinnamyltriméthylsilane.

Pour terminer cette étude de la préparation de silanes présentant une double liaison éthylénique sur une chaîne et de l'action du chlorure de nitrosyle sur ces composés, nous donnons une analyse spectrale ultraviolette, infrarouge et de résonance magnétique nucléaire de la plupart de nos produits.

La spectrophotométrie ultraviolette ne nous apporte peut-être pas beaucoup de renseignements sur les silanes à chaîne éthylénique où nous trouvons souvent la bande B du benzène plus ou moins déplacée par un effet bathochrome dû au silicium. Par contre, pour l'étude des nitrosochlorures, la présence constante de la bande nette vers 300 nm nous confirme que nos nitrosochlorures sont des dimères et pour cela ce domaine spectral nous a été utile.

La spectrographie infrarouge nous a apporté la confirmation de la structure de nos silanes et aussi la confirmation que les nitrosochlorures sont des bis-nitrosochlorures.

La résonance magnétique nucléaire nous a confirmé, elle aussi, la structure de nos silanes à chaîne éthylénique et à chaîne saturée. Pour l'étude des nitrosochlorures, la résonance magnétique nucléaire vérifie la nature du squelette carboné mais ne permet pas de tirer une conclusion certaine sur le sens de l'addition du chlorure de nitrosyle à la double liaison.

BIBLIOGRAPHIE

1 J.J. EBELMEN. C.R. Acad. Sci. 1844, 19, 398.

2 C. FRIEDEL et J.M. CRAFTS. C.R. Acad. Sci. 1863, 56, 590. Ann. Chem. 1863, 127, 28.

3 C. FRIEDEL et A. LADENBURG. Ann. Chem. 1871, 159, 259.

4 A. LADENBURG. Ann. Chem. 1872, 164, 300.

5 F.S. KIPPING. J. chem. Soc. 1907, 91, 209.
J. chem. Soc. 1908, 93, 457.

B.S.W. LUFF et F.S. KIPPING. J. chem. Soc. 1908, 93, 2090.

F. CHALLENGER et F.S. KIPPING. J. chem. Soc. 1910, 97, 755.

6 F.S. KIPPING. Proc. Roy. Soc. 1937, 159 A, 139.

7 W. DILTHEY et F. EDUARDOFF. Ber. 1904, 37, 1139.

8 F.S. KIPPING. Proc. chem. Soc. 1904, 20, 15.

9 C. PAPE. Ann. Chem. 1884, 222, 354.

10 A. POLIS. Ber. 1885, 18, 1540.

11 Y.N. VOLNOV et A. REUDT. J. gen. Chem. (USSR) 1940, 10, 1600.

12 N. BUNGE. Ber. 1871, 4, 289.

13 W.A. TILDEN. J. chem. Soc. 1875, 28, 514 ; J. chem. Soc. 1877, 31, 554.

14 O. WALLACH. Ann. Chem. 1888, 245, 253 ; Ber. 1895, 28, 1308.

15 A. BAEYER. Ber. 1895, 28, 648 et 1586.

16 W. IPATIEV. J. prakt. Chem. 1900, 61, 114.

17 M. TUOT. C.R. Acad. Sci. 1937, 204, 697.

18 H. PERKIN et S.S. PICKLES. J. chem. Soc. 1905, 87, 655.

19 A. KLAGES. Ber. 1902, 35, 2254 et 2315 ; Ber. 1904, 37, 729 et 1724.

20 R. PERROT. C.R. Acad. Sci. 1936, 202, 494 ; C.R. Acad. Sci. 1936, 203, 239 ; Thèse, Paris, 1939.

21 R. PERROT et R. HOLBEIN. Bull. Soc. chim. 1949, 578 et 690 ; C.R. Acad. Sci. 1952, 234, 2617 ; Ann. Sc. Un. Bes. 1956, Chimie, fasc. 2, p. 13.

R. HOLBEIN. Thèse (Docteur-Ingénieur), Strasbourg, 1953.

22 P. WODEY. Thèse (Docteur-Ingénieur), Besançon, 1957.
R. PERROT et P. WODEY. Bull. Soc. chim. 1963, 106.
R. PERROT et P. WODEY. C.R. Acad. Sci. 1955, 240, 100.
R. PERROT, P. WODEY et G. BAUDRY. C.R. Acad. Sci. 1958, 246, 617.
R. PERROT et P. WODEY. Bull. Soc. chim. 1951, 797.
R. PERROT et P. WODEY. C.R. Acad. Sci. 1958, 246, 283.

23 L. CABUT. Thèse (Université), Besançon, 1957.

24 Y. CALVEZ. Thèse (Docteur-Ingénieur), Besançon, 1960.

25 G. DOUCET-BAUDRY. Thèse, Besançon, 1966 (voir aussi 21).
R. PERROT et G. BAUDRY. Bull. Soc. chim. 1958, 755.
G. DOUCET et R. PERROT. Bull. Soc. chim. 1966, 483.
G. BAUDRY. Bull. Soc. chim. 1957, 979.
G. DOUCET. Bull. Soc. chim. 1960, 416.

26 M. COLETTE. Thèse (Docteur-Ingénieur), Besançon, 1968.

27 K.A. ANDRIANOV, V.I. SIDOROV et L.M. KHANANASHVILI. Chem. Abstr. 1966, 64, 19655^{d} ; Proc. Acad. Sci.(USSR), Div. chem. Sci., 1966, 341.

28 R.H. DE WOLFE, D.L. HAGMANN et N.G. YOUNG. Chem. Abstr. 1958, 52, 2786^{c} ; J. amer. chem. Soc. 1957, 79, 4795.

29 M.G. Blanc. Bull. Soc. chim. 1923, [4] , 33, 315.

30 M.S. KHARASCH et H.C. BROWN. J. amer. chem. Soc. 1939, 61, 2142.

31 N. RABJOHN. J. amer. chem. Soc. 1954, 76, 5479.

32 C.W. WITTAKER, F.O. LUNDSTROM et A.R. MERZ. Ind. Engng. Chem. 1931, 23, 1410.

33 C. DEVIN. Thèse, Besançon, 1960, p. 12.

34 A. POLIS. Ber. 1886, 19, 1024.

35 F.S. KIPPING et L.L. LLYOD. J. chem. Soc. 1901, 79, 449.
H. GILMAN, B. HOFFERTH, H.W. MELVIN et G.E. DUNN. J. amer. chem. Soc. 1950, 72, 5767.
M. KUMADA, M. YAMAGUCHI, Y. YAMAMOTO, S.I. NAKAJIMA et K. SHIINA. J. org. Chem. 1956, 21, 1264.

36 G.G. MARVIN et W.C. SCHUMB. J. amer. chem. Soc. 1930, 52, 574.
W.C. SCHUMB, J. ACKERMANN et C.M. SAFFER. J. amer. chem. Soc. 1938, 60, 2488.
W.F. GILLIAM, H.A. LIEBHAFSKY et A.F. WINSLOW. J. amer. chem. Soc. 1941, 63, 801.

F.C. WHITMORE, L.H. SOMMER, P.A. DI GIORGIO, W.A. STRONG, R.E. VAN STRIEN, D.L. BAILEY, H.K. HALL, E.W. PIETRUSZA et G.T. KERR. J. amer. chem. Soc. 1946, 68, 480.

37 H. GILMAN, R.N. CLARK, R.E. WILEY et H. DIEHL. J. amer. chem. Soc. 1946, 68, 2728.

38 J.L. SPEIER, B.F. DAUBERT et R.R. Mc GREGOR. J. amer. chem. Soc. 1948, 70, 1118.

B.N. DOLGOV, YU. I. KHUDOBIN et W.P. KHARITONOV. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci., 1959, 1195.

39 B. SMITH. Acta chem. scand. 1957, 11, 558.

40 A. BYGDEN. Silicium als Vertreter des Kohlenstoffs organischer Verbindungen, p. 74. Uppsala, 1916.

41 S.W. PARR. J. amer. chem. Soc. 1903, 30, 764.

42 L.H. SOMMER et F.C. WHITMORE. J. amer. chem. Soc. 1946, 68, 485.

43 L.H. SOMMER, D.L. BAILEY, G.M. GOLDBERG, C.E. BUCK, T.S. BYE, F.S. EVANS et F.C. WHITMORE. J. amer. chem. Soc. 1954, 76, 1613.

44 D.N. ANDREEV et G.I. ZAVORATNOVA. Bull. Acad. Sci., Div. chem. Sci., 1954, 605.

45 B.N. DOLGOV, M.G. VORONKOV et S.N. BORISOV. J. gen. Chem. (USSR) 1957, 27, 781.

46 E.G. ROCHOW. Introduction à la chimie des silicones, p. 117. Dunod, 1952.

47 C. EABORN. Organosilicon Compounds, p. 501. Butterworths Scientific Publications, Londres, 1960.

48 E. FRAINNET. Thèse, Bordeaux, 1958.

49 J. VALADE. Thèse, Bordeaux, 1960.

50 A. FRIEDRICH. Z. physiol. Chem. 1933, 216, 68.

51 C.D. WAGNER, R.H. BROWN et E.D. PETERS. J. amer. chem. Soc. 1947, 69, 2609.

52 TH. ZEREVITINOV. Ber. 1907, 40, 2023 ; voir aussi L. TSCHUGAEV. Ber. 1902, 35, 3912 ; L. GATTERMANN. Manuel pratique de chimie organique, p. 97. Payot, 1947.

53 E.L. WARRICK. J. amer. chem. Soc. 1946, 68, 2455.

54 K.G. DENBIGH. Trans. Faraday Soc. 1940, 36, 936.

55 C. EABORN. Organosilicon Compounds, p. 479. Butterworths Scientific Publications, Londres, 1960.

56 R.N. LEWIS et A.E. NEWKIRK. J. amer. chem. Soc. 1947, 69, 701.

57 C.R. KINNEY. J. amer. chem. Soc. 1938, 60, 3032.

58 Y.P. VARSHNI et H. MOHAN. J. indian chem. Soc. 1955, 32, 211.

59 Handboock of Chemistry and Physics, p. 2119. Chemical Rubber Publishing Co., édition 1955-1956.

60 D.T. HURD. J. amer. chem. Soc. 1945, 67, 1545.

61 R.C. ANDERSON et G.J. SLEDDON. Chem. and Ind. 1960, 1335 ; Chem. Abstr. 1961, 55, 15335^{b}.

62 A. LADENBURG. Ber. 1873, 6, 379 ; Ann. Chem. 1874, 173, 143.

63 W.C. SCHUMB et C.M. SCHAFFER. J. amer. chem. Soc. 1941, 63, 93.

64 A.D. PETROV, V.F. MIRONOV et V.G. GLUKHOVTSEV. Chem. Abstr. 1958, 52, 3668^{g} ; J. gen. Chem. (USSR) 1957, 27, 1609.

65 H. GILMAN et R.N. CLARK. J. amer. chem. Soc. 1946, 68, 1675.

66 H.P. BOEHM, M. SCHNEIDER et H. WISTUBA. Angew. Chem. 1967, 77, 622.

67 C. EABORN. Organosilicon Compounds, p. 18. Butterworths Scientific Publications, Londres, 1960.

E.G. ROCHOW. Introduction à la chimie des silicones, p. 27. Dunod, 1952.

68 R.R. Mc GREGOR et E.L. WARRICK. Chem. Abstr. 1946, 40, 88^{4}.

69 L.H. SOMMER et N.S. MARANS. J. amer. chem. Soc. 1951, 73, 5135.

70 E.G. ROCHOW. J. amer. chem. Soc. 1945, 67, 963.

E.G. ROCHOW.et W.F. GILLIAM. J. amer. chem. Soc. 1945, 67, 1772.

E.G. ROCHOW. Introduction à la chimie des silicones, p. 35. Dunod, 1952.

71 L.H. SOMMER, E.W. PIETRUSZA et F.C. WHITMORE. J. amer. chem. Soc. 1947, 69, 188.

72 J. VALADE et R. CALAS. Bull. Soc. chim. 1955, 1387.

73 J.L. SPEIER, J.A. WEBSTER et G.H. BARNES. J. amer. chem. Soc. 1957, 79, 974.

74 F.C. WHITMORE, L.H. SOMMER et J.R. GOLD. J. amer. chem. Soc. 1947, 69, 1976.

75 HANG CHIH TANG et WAN PAO JEN. Chem. Abstr. 1958, 52, 19911^{c} ; Chem. Zbl. 1960, 449 ; voir aussi V. BAZANT, V. CHVALOVSKY et J. RATHOUSKY. Organosilicon Compounds, tome 1, p. 327. Academic Press, New-York, 1965.

76 C. EABORN. Organosilicon Compounds, p. 168. Butterworths Scientific Publications, Londres, 1960.

77 C. FRITSCH. Thèse (3eme cycle), Bordeaux, 1960 ; voir aussi J. PLAZANET. Thèse (Docteur-Ingénieur), Bordeaux, 1965.

78 C. EABORN. J. chem. Soc. 1949, 2755.

R. CALAS et J. VALADE. Bull. Soc. chim. 1958, 1314.

R. CALAS, J. VALADE et J.C. MILEO. C.R. Acad. Sci. 1959, 249, 1769.

79 J. PLAZANET. Thèse (Docteur-Ingénieur), Bordeaux, 1965, p. 23.

80 K.A. ANDRIANOV, V.A. ODINETS et A.A. ZHDANOV. Chem. Abstr. 1960, 54, 8685g ; J. gen. Chem. (USSR) 1959, 29, 1473.

81 E.A. FLOOD. J. amer. chem. Soc. 1933, 55, 1735.

82 P.A. DI GIORGIO, W.A. STRONG, L.H. SOMMER et F.C. WHITMORE. J. amer. chem. Soc. 1946, 68, 1380.

83 M.G. VORONKOV, B.N. DOLGOV et N.A. DIMITRIEVA. Chem. Abstr. 1953, 47, 3228d.

N.F. ORLOV. Chem. Abstr. 1958, 52, 2742e.

84 A. YA. YAKUBOVITCH, G.V. MOTSAREV, V.A. GINSBURG et E.N. MERKULOVA. Chem. Abstr. 1951, 45, 2856i.

A. YA. YAKUBOVITCH et V.A. GINSBURG. Chem. Abstr. 1953, 47, 9256e.

85 A.J. BARRY et J.W. GILKEY. Chem. Abstr. 1950, 44, 4927i.

86 F.C. WHITMORE et L.H. SOMMER. J. amer. chem. Soc. 1946, 68, 481.

87 J.M. BRIDE et H.C. BEACHELL. J. amer. chem. Soc. 1948, 70, 2532.

88 C.R. HAUSER et C.R. HANCE. J. amer. chem. Soc. 1952, 74, 5091.

89 L.H. SOMMER, R.E. VAN STRIEN et F.C. WHITMORE. J. amer. chem. Soc. 1949, 71, 3056.

J.L. SPEIER. J. amer. chem. Soc. 1952, 74, 1003.

90 N.A. LEONOVA, N.S. NAMETKIN, GU CHAN-LI, A.V. TOPCHIEV et V.V. BAZILEVITCH. Chem. Abstr. 1959, 53, 17026f.

N.S. NAMETKIN, A.V. TOPCHIEV, GU CHAN-LI et N.A. PRITULA. J. gen. Chem. (USSR) 1961, 31, 1208.

N.S. NAMETKIN, A.V. TOPCHIEV et N.A. PRITULA. Chem. Abstr. 1963 59, 3943e.

91 C. EABORN. J. chem. Soc. 1952, 2840.

92 L.J. TYLER, L.H. SOMMER et F.C. WHITMORE. J. amer. chem. Soc. 1948, 70, 2876.

93 M.C. HARVEY, W.H. NEBERGALL et J.S. PEAKE. J. amer. chem. Soc. 1957, 79, 2762.

94 J. VALADE et F. METRAS. C.R. Acad. Sci. 1961, 253, 1552.

95 C. EABORN. Organosilicon Compounds, p. 184. Butterworths Scientific Publications, Londres 1960.

96 R.N. LEWIS. Chem. Abstr. 1947, 41, 3430[h] ; J. amer. chem. Soc. 1947, 69, 717.

97 M.F. CHOSTAKOVSKII et KH. I. KONDRAT'EV. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci., 1956, 829 ; Chem. Abstr. 1957, 51, 3486[i].

98 M.F. CHOSTAKOVSKII et KH. I. KONDRAT'EV. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci., 1957, 317 ; Chem. Abstr. 1957, 51, 14652[d].

99 C. EABORN. Organosilicon Compounds, p. 177. Butterworths Scientific Publications, Londres, 1960.

100 V. BAZANT, V. CHVALOVSKÝ et J. RATHOUSKÝ. Organosilicon Compounds, tome 1, p. 183. Academic Press, New-York, 1965.

101 J. PLAZANET. Thèse (Docteur-Ingénieur), Bordeaux, 1965, p. 27.

102 A.F. PLATE, N.A. BELIKOVA et YU. P. EGOROV. Chem. Abstr. 1956, 50, 4911[g].

103 D.W. LEWIS et G.G. GAINER. J. amer. chem. Soc. 1952, 74, 2931 ; Chem. Abstr. 1954, 48, 2630[f].

104 S.B. SPEEK. Chem. Abstr. 1955, 49, 5354[d] ; Chem. Abstr. 1956, 50, 15123[f] ; J. org. Chem. 1953, 18, 1689.

105 M.F. CHOSTAKOVSKII, D.A. KOCHKIN, I.A. SIKHIEV et V.M. VLASOV. J. gen. Chem. (USSR) 1955, 25, 593.

106 R.N. LEWIS. J. amer. chem. Soc. 1948, 70, 1115.

107 M. KANAZASHI. Bull. chem. Soc. Jap. 1953, 26, 493.

108 G.A. RUSSEL. J. org. Chem. 1956, 21, 1190.

109 K.A. ANDRIANOV et N.V. DELAZARI. Chem. Abstr. 1959, 53, 2133[d].

110 J.W. JENKINS et H.W. POST. J. org. Chem. 1950, 15, 552.

111 A.D. SNEGOVA et YU. P. EGOROV. Chem. Abstr. 1960, 54, 20932[a].

112 V. BAZANT, V. CHVALOSKÝ et J. RATHOUSKÝ. Organosilicon Compounds, tome 2, p. 621. Academic Press, New-York, 1965.

113 Ph. BARBIER. C.R. Acad. Sci. 1898, 128, 110.

114 Ch. COURTOT. Le magnésium en chimie organique, p. 326 à 339. Imprimerie Rigot et Cie, Nancy, 1926.

115 G. MARTIN et F.S. KIPPING. J. chem. Soc. 1909, 95, 302.

116 S.I. SADYKH-ZADE, I.I. TSETLIN et A.D. PETROV. J. gen. Chem. (USSR) 1956, 26, 1401.

117 A.D. PETROV et V.F. MIRONOV. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci., 1952, 591 ; Chem. Abstr. 1953, 47, 10471[f].

118 C.A. BURKHARD. J. amer. chem. Soc. 1950, 72, 1078.

A.D. PETROV, S.I. SADYKH-ZADE, N.P. SMETANKINA et YU.P. EGOROV. J. gen. Chem. (USSR) 1956, 26, 1419.

119 V.F. MIRONOV et N.A. POGONKINA. Chem. Abstr. 1958, 52, 6161[h].

N.S. NAMETKIN, A.V. TOPCHIEV, T.I. CHERNYSHEVA et S.G. DURGAR'YAR. Chem. Abstr. 1959, 55, 18894[b].

A.V. TOPCHIEV, N.S. NAMETKIN et S.G. DURGAR'YAR. Chem. Abstr. 1963, 59, 1670[g].

120 A. DOUCET et R. PERROT. Bull. Soc. chim. 1965, 1261.

121 A. DOUCET et R. PERROT. Bull. Soc. chim. 1966, 484.

122 P. MIRIGNIAC. Ann. Chim. 1962, 449.

123 E.A. CHERNYSHEV, M.E. DOLGAYA et YU. P. EGOROV. Chem. Abstr. 1959, 53, 9110[c] ; J. gen. Chem. (USSR) 1958, 28, 2853.

124 H. RUPE et J. BURGIN. Ber. 1910, 43, 172.

125 J. VON BRAUN et Z. KOHLER. Ber. 1918, 51, 79.

126 A. YA. YAKUBOVITCH et A.L. LEMKE. Chem. Abstr. 1950, 44, 1011[b].

127 R.N. HAZELDINE. J. chem. Soc. 1953, 2078.

128 J. SCHMIDT. Ber. 1902, 35, 3727.

129 G. SPENGLER et R. MÖLDNER. (Prague), Oel und Kohle, 1944, 40, Heft N.R. 37/40, 660.

130 L.J. BECKHAM, W.A. FESSLER et M.A. KISE. Chem. Rev. 1951, 48, 319.

131 P.R.D. DE LA MARE et R. BOLTON. Reaction Mechanism in organic Chemistry, p. 182. Elsevier publishing Company, Amsterdam, 1966.

132 C. LIEBERMANN. Ber. 1874, 7, 248.

133 E. BAMBERGER. Ber. 1899, 32, 1805.

134 K.A. OGLOBLINE, V.P. SEMENOV et V.I. SKOBLIKOVA. J. gen. Chem. (USSR), 1963, 33, 875.

135 N.S. ZEFIROV, P.P. KADZYAUSKAS, V.N. BAZANOVA et YU. K. YUR'EV. J. gen. Chem. (USSR) 1966, 36, 631.

136 E.J. PRILL. USP 2.553.331, 1951 ; USP 2.528.708, 1950.

137 K.A. OGLOBLINE et M.A. SAMARTSEV. J. gen. Chem. (USSR) 1964, 34, 1538.

138 C.K. INGOLD. Structure and Mechanism in organic Chemistry, p. 669. Cornell University Press, New-York, 1953 (voir aussi 21).

139 I.C. HISATSUNE et P. MILLER. J. chem. Phys. 1963, 38, 49.

140 A. BURG et D. Mc KENZIE. J. amer. chem. Soc. 1952, 74, 3143.

141 J. LEWIS et D.B. SOWERBY. J. chem. Soc. 1957, 1617.

142 J. MEINWALD et T. BAKER. J. amer. Chem. Soc. 1964, 86, 4074.

143 K.A. OGLOBLINE et M.A. SAMARTSEV. J. gen. Chem. (USSR) 1964, 34, 1533.

144 P. TONNIES. Ber. 1879, 12, 169.

145 C. EABORN. Organosilicon Compounds, p. 98 à 103. Butterworths Scientific Publications, Londres, 1960.

146 V. BAZANT, V. CHVALOVSKÝ et J. RATHOUSKÝ. Organosilicon Compounds, tome 1, p. 22. Academic Press, New-York, 1965.

147 R.J. FESSENDEN et M.D. COON. J. of med. Chem. 1966, 9, 262.

148 L.H. SOMMER et J. ROCKETT. J. amer. chem. Soc. 1951, 75, 5130.

149 A. UFFER et E. CHLITTLER. Helv. chim. Acta 1948, 31, 1397.

150 M. JULIA. Mécanismes électroniques en chimie organique, p. 69. Gauthier-Villars, Paris, 1967 (2eme édition).

151 V. BAZANT, V. CHVALOVSKÝ et J. RATHOUSKÝ. Organosilicon Compounds, tome 1, p. 165. Academic Press, New-York, 1965.

152 C. EABORN. Organosilicon Compounds, p. 486. Butterworths scientific Publications, Londres, 1960.

153 A.D. PETROV, V.F. MIRONOV, V.A. PONOMARENKO et E.A. CHERNYSHEV. Synthesis of organosilicon Monomers, p. 115-117. Heywood Company, LDT, London, 1964.

154 E.A. CHERNYSHEV et N.G. TOLTSTIKOVA. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci., 1961, 419.

155 L.H. SOMMER et N.S. MARANS. J. amer. chem. Soc. 1950, 72, 1935.

156 L.H. SOMMER, J.R. GOLD, G.M. GOLDBERG et N.S. MARANS. J. amer. chem. Soc. 1949, 71, 1509.

157 L.H. SOMMER, R.P. PIOCH, N.S. MARANS, G.M. GOLDBERG, J. ROCKETT et J. KERLIN. J. amer. chem. Soc. 1953, 75, 2932.

158 Ch. TRAPESONZJANZ. Ber. 1893, 26, 1426.

159 P.W. NEBER et A. VON FRIEDOLSHEIM. Ann. Chem. 1926, 449, 109.

160 A. DE ROOCKER et P. DE RADZITZKY. Chem. Abstr. 1963, 59, 9846[a].

161 V.A. PETUKHOV, V.F. MIRONOV et P.T. ZHORYGIN. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci., 1964, 2203.

162 A.E. GILLAM et E.J. STERN. Electronic absorption spectroscopy, p. 64. E. Arnold, London, 1957.

163 E. MÜLLER et H. METZGER. Ber. 1955, 89, 165.

E. MÜLLER, D. FRIES et H. METZGER. Ber. 1955, 88, 1891.

164 E. MÜLLER, H. METZGER et D. FRIES. Ber. 1954, 87, 1449.

165 D.LL. HAMMICK et M.W. LISTER. J. chem. Soc. 1937, 489.

166 J.A. CROWDER, M.A. KISE et G.A. NESTY. USP 2.394.430, 1946.

167 J. BEGER, R. HOLM et W. PRITZKOW. Tetrahedron Letters 1965, 30, 2617.

168 L.J. BELLAMY. The infrared spectra of complex molecules. Methuen London, 1966 (2eme édition).

169 A.D. CROSS. Introduction à la pratique de la spectroscopie infrarouge. Azoulay, éditeur, Paris, 1967.

170 J.R. DYER. Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques. Dunod, Paris, 1967.

171 R.M. SILVERSTEIN et G.L. BASSLER. Identification spectrométrique des composés organiques. Masson et Cie, Gauthier-Villars, Paris 1968.

172 I. FLEMING et D.H. WILLIAMS. Spectroscopic Methods in organic Chemistry. Mc Graw Hill Publishing Company limited, London, 1966.

173 A. MARCHAND, J. VALADE, M.T. FOREL, M.L. JOSIEN et R. CALAS. J. Chim. phys. 1962, 59, 1142.

A. MARCHAND, M.T. FOREL, F. METRAS et J. VALADE. J. Chim. phys. 1964, 61, 343.

R. CALAS, A. MARCHAND, E. FRAINNET et P. GERVAL. Bull. Soc. chim. 1968, 2478.

174 H. KRIEGSMANN. Z. anorg. allg. Chem. 1959, 299, 78.

G. ENGELHARDT et H. KRIEGSMANN. Z. anorg. allg. Chem. 1964, 330, 155.

G. ENGELHARDT et H. KRIEGSMANN. Z. anorg. allg. Chem. 1964, 328, 194.

175 N.A. CHUMAEVSKII. Optics and Spectroscopy 1961, 10, 69.

176 A. LEE SMITH. J. chem. Phys. 1953, 21, 1997 ; Spectrochim. Acta 1960, 16, 87.

177 M.D. STADNICHUCK et A.A. PETROV. J. gen. Chem. (USSR) 1962, 32, 3456.

178 M.D. STADNICHUCK et A.A. PETROV. J. gen. Chem. (USSR) 1963, 33, 3495.

179 C.W. YOUNG, P.C. SERVAIS, C.C. CURRIE et M.J. HUNTER. J. amer. chem. Soc. 1948, 70, 3758.

180 K.A. ANDRIANOV et V.E. NIKITENKOV. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci., 1961, 407.

181 M. COLETTE. Deuxième thèse : étude spectrale infrarouge de composés organiques possédant le groupement NO. Besançon, 1968.

182 W. LÜTTKE. Z. Elektrochem. 1957, 61, 302.
J. Phys. Rad. 1954, 15, 633.

183 J. MASON et J. DUNDERDALE. J. chem. Soc. 1956, 759.

184 G. OURISSON. C.R. Acad. Sci. 1950, 230, 1532.

185 W. LÜTTKE. Z. Elektrochem. 1957, 61, 976 ; Angew. Chem. 1954, 66, 159 ; Angew. Chem. 1955, 67, 235 ; Angew. Chem. 1956, 68, 417 ; Angew. Chem. 1957, 69, 99.

G. OURISSON. C.R. Acad. Sci. 1950, 230, 1532.

D.L. GLUSKER et W. THOMPSON. Spectrochim. Acta 1954, 6, 434.

E. MÜLLER et H. METZGER. Ber. 1954, 87, 1282 ; 1955, 88, 1891.

J.F.J. BROWN. J. amer. chem. Soc. 1955, 77, 6341.

B.G. GOWENLOCK et J. TROTMANN. J. chem. Soc. 1955, 4190.
J. chem. Soc. 1956, 1670.

186 D. LL. HAMMICK, R.G.A. NEW et R.B. WILLIAMS. J. chem. Soc. 1934, 29.

187 C.P. FENIMORE. J. amer. chem. Soc. 1950, 72, 3226.

188 N. CAMPBELL, A.W. HENDERSON et D. TAYLOR. J. chem. Soc. 1953, 1281.

189 J.N. BROUGH, B. LYTHGOE et P. WATERHOUSE. J. chem. Soc. 1954, 4069.

190 B.G. GOWENLOCK et W. LÜTTKE. Quart. Rev. 1958, 12, 321.

191 W. LÜTTKE. Z. Elektrochem. 1957, 61, 976.

192 M.A. SAMARTSEV et K.A. OGLOBLINE. J. org. Chem. (USSR) 1966, 2, 1861.

193 A.N. EGOROCHKIN, M.L. KHIDEKEL', G.A. RAZUVAEV, G.G. PETHUKHOV et V.F. MIRONOV. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci., 1964, 1427.

194 R. CORRIU, B. HENNER et J. MASSE. Bull. Soc. chim. 1968, 3013.

195 N.S. ZEFIROV, P.P. KADZYAUSKAS, YU. A. USTYNYUK et YU.K. YUR'EV. J. gen. Chem. (USSR) 1966, 36, 764.

196 R. CALAS et P. BOURGEOIS. C.R. Acad. Sci. 1969, 268, 72.

197 R.O. SAUER et E.M. HADSELL. J. amer. chem. Soc. 1948, 70, 3590.

198 H.R. Mc ENTEE. Chem. Abstr. 1957, 51, 13903.

199 F.C. WHITMORE, E.W. PIETRUSZA et L.H. SOMMER. J. amer. chem. Soc. 1947, 69, 2108.

200 R.A. BENKESER. Conférence plénière, IIeme symposium International sur la Chimie des composés organiques du silicium. Bordeaux 9-12 juillet 1968.

201 R.A. BENKESER et W.E. SMITH. J. amer. chem. Soc. 1969, 91, 1556.

202 R.A. BENKESER, J.M. GAUL et W.E. SMITH. J. amer. chem. Soc. 1969, 91, 3666.

203 L.H. SOMMER, J.M. GOLDBERG, E. DORFMAN et F.C. WHITMORE. J. amer. chem. Soc. 1946, 68, 1083.
L.H. SOMMER, D.L. BAILEY et F.C. WHITMORE. J. amer. chem. Soc. 1948, 70, 2869.

ABREVIATIONS

Acta chem. scand. :	Acta chemica scandinavica.
Angew. Chem. :	Angewandte Chemie.
Ann. Chem. :	Annalen der Chemie.
Ann. Chim. :	Annales de Chimie.
Ann. Sc. Un. Bes. :	Annales scientifiques de l'Université de Besançon.
Ber. :	Berichte der deutschen Chemischen Gesselschaft.
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci. :	Bulletin of the Academy of Sciences of the U.S.S.R., Division of Chemical Science. (Traduction en langue anglaise de Izvestija Akademii Nauk S.S.S.R., Otdelenie Khimicheskikh Nauk).
Bull. chem. Soc. Jap. :	Bulletin of the chemical Society of Japan.
Bull. Soc. chim. :	Bulletin de la Societé chimique de France.
Chem. Abstr. :	Chemical Abstracts.
Chem. and Ind. :	Chemistry and Industry.
Chem. Rev. :	Chemical Reviews.
Chem. Zbl. :	Chemisches Zentralblatt.
C.R. Acad. Sci.:	Comptes-rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, Paris.
Helv. chim. Acta :	Helvetica chimica Acta.
Ind. Engng. Chem. :	Industrial and Engineering Chemistry.
J. amer. chem. Soc. :	Journal of the american chemical Society.
J. chem. Phys. :	Journal of chemical Physics.
J. chem. Soc. :	Journal of the chemical Society.
J. Chim. phys. :	Journal de Chimie physique.

J. gen. Chem. (USSR) :	Journal of general Chemistry (U.S.S.R.) (traduction en langue anglaise de Zhurnal obshchej Khimii).
J. indian chem. Soc. :	Journal of the indian chemical Society.
J. of med. Chem. :	Journal of medicinal Chemistry.
J. org. Chem. :	Journal of organic Chemistry.
J. org. Chem. (USSR) :	Journal of organic Chemistry (U.S.S.R.) (traduction en langue anglaise de Zhurnal organischeskoi Khimii.)
J. prakt. Chem. :	Journal für praktische Chemie.
J. Phys. Rad. :	Journal de Physique et le Radium.
Proc. Acad. Sci. (USSR), Div. chem. Sci. :	Proceedings of the Academy of Sciences of the U.S.S.R., Division of chemical Science (traduction en langue anglaise de Doklady Akademii Nauk S.S.S.R.)
Proc. chem. Soc. :	Proceedings of the chemical Society.
Proc. Roy. Soc. :	Proceedings of the Royal Society, London.
Quart. Rev. :	Quarterly Reviews.
Spectrochim. Acta :	Spectrochimica Acta.
Trans. Faraday Soc. :	Transactions of the Faraday Society.
Z. anorg. allg. Chem. :	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. Elektrochem. :	Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. physiol. Chem. :	Zeitschrift (Hoppe Seyler's) für physiologische Chemie.

TABLES DES MATIERES

Pages

Introduction..... 1

PREMIERE PARTIE

I. Matières premières..... 5

II. Méthodes analytiques..... 7

DEUXIEME PARTIE

Chapitre premier :

Création de la liaison silicium-carbone..... 16

Chapitre deuxième :

Les organohalogénosilanes..... 24

Historique..... 24

Partie théorique..... 28

Partie expérimentale..... 36

Chapitre troisième :

Synthèse des silanes à chaîne éthylénique..... 54

I. Les silanes à chaîne éthylénique du type

$(R, R', R'')Si-CH_2-CH=CH_2$.

A) Partie théorique..... 55

B) Partie expérimentale..... 58

II. Les silanes à chaîne éthylénique du type

$(R, R', R'')Si-CH_2-CH=CH-C_6H_5$

A) Partie théorique..... 68

B) Partie expérimentale..... 71

TROISIEME PARTIE

Chapitre premier :

Etude théorique de l'action du chlorure de nitrosyle sur une double liaison éthylénique..... 91

Chapitre deuxième :

Action du chlorure de nitrosyle sur les allylsilanes du type

$$(R, R', R'')Si-CH_2-CH=CH_2$$

A) Partie théorique..... 97

B) Partie expérimentale..... 102

Chapitre troisième :

Action du chlorure de nitrosyle sur les cinnamylsilanes du type

$$(R, R', R'')Si-CH_2-CH=CH-C_6H_5$$

A) Partie théorique..... 115

B) Partie expérimentale..... 122

QUATRIEME PARTIE

Etude spectrale

Spectres ultraviolets

A) Silanes à chaîne éthylénique..... 149

B) Nitrosochlorures des silanes à chaîne éthylénique..... 153

Spectres infrarouges

A) Silanes à chaîne éthylénique..... 161

B) Silanes à chaîne saturée..... 177

C) Nitrosochlorures des silanes à chaîne éthylénique..... 179

Spectres de résonance magnétique nucléaire

A) Silanes à chaîne éthylénique..... 187

B) Silanes à chaîne saturée obtenus par hydrogénation des cinnamylsilanes..... 200

C) Nitrosochlorures des silanes à chaîne éthylénique..... 205

Résumé..... 211

Bibliographie..... 215

Abréviations utilisées..... 226

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

APPLICATION DE LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES ET DU MODELE DE L'ELECTRON LIBRE A L'ETUDE DES SPECTRES ULTRAVIOLETS ET VISIBLES DES POLYENES ET DES COLORANTS POLYMETHINIQUES.

Vu et permis d'imprimer :

Besançon, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. THIEBAUT